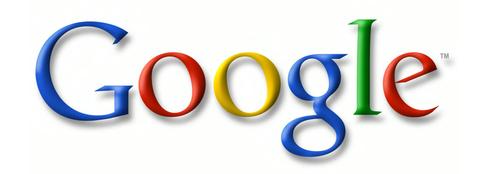

Google



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SEPTIÈME SÉRIE.

1903.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

BERTHELOT, MASCART, MOISSAN.

SEPTIÈME SÉRIE. — TOME XXIX.

PARIS,

MASSON ET Cie, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

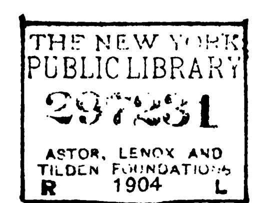
Boulevard Saint-Germain, 120

(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1903



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR UNE RELATION SIMPLE ENTRE LA CHALEUR MOLÉCULAIRE DE SOLIDIFICATION ET LA TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION;

PAR M. DE FORCRAND.

TROISIÈME MÉMOIRE.

REMARQUES ET CONSÉQUENCES.

1° La formule générale

$$\frac{L+S}{T} = \frac{Q}{T'} = \frac{C}{\theta} = 30$$

peut être mise sous la forme suivante :

$$\frac{(l+s)M}{T} = \frac{qM}{T'} = \frac{cM}{\theta} = 30,$$

dans laquelle l, s et q représentent les chaleurs de liquéfaction, de solidification et de formation rapportées à 1^g de la substance qui se liquéfie, se solidifie ou se fixe, c étant égal à la différence entre $(l+s)$ et q, et M étant le poids moléculaire de cette substance.

$$(l+s)M = 30T$$

ou encore :

$$qM = 30T',$$
$$cM = 30\theta;$$

cette formule générale ainsi modifiée n'est pas sans analogie avec d'autres, très générales aussi et d'une application fréquente; ainsi l'équation des gaz parfaits et de l'osmo-

métrie est

$$PV = RT_1,$$

celle de la tension superficielle

$$\gamma s = kt,$$

nous avons donc, dans tous les cas :

Dans le premier membre : un volume V, une surface s, ou un poids moléculaire M, c'est-à-dire une fonction du volume; puis une force P, γ, ou une certaine quantité d'énergie l, s, q, c;

Dans le second membre : une température T_1, t, θ, T ou T', puis un coefficient numérique constant R, K ou 30.

2° Si l'on remarque que $M = d \times 28,88$, d étant la densité théorique, nos formules peuvent s'écrire

$$(l + s)\,d = T\,\frac{30}{28,88} = T \times 1,039 \text{ (}^1\text{)},$$
$$q\,d = T' \times 1,039,$$
$$c\,d = \theta \times 1,039$$

ou bien

$$l + s = \frac{T}{d} \times 1,039,$$
$$q = \frac{T'}{d} \times 1,039,$$
$$c = \frac{\theta}{d} \times 1,039.$$

En particulier, on obtiendra, en petites calories, la quantité de chaleur dégagée par le passage de 1^g d'un gaz quelconque à l'état solide en divisant sa température d'ébullition (absolue) par sa densité théorique et multipliant par 1,039.

---

(1) Comme la valeur 30 n'est qu'une moyenne entre 28 et 32, le nombre 1,039 n'est lui aussi qu'une moyenne entre 0,970 et 1,108. Il n'est pas sans intérêt de noter que ces deux valeurs extrêmes présentent le même écart que les nombres extrêmes obtenus par Raoult pour la fraction $\frac{f-f'}{fP}\,\frac{M}{M'}$ (diminution de tension de vapeur pour 1^{mol} dissoute dans 100^{mol}), soit 0,0096 et 0,0109 (Raoult, *Tonométrie*, p. 46, Collection *Scientia*).

Ainsi pour l'eau

$$\frac{T}{d} \times 1,039 = \frac{373}{0,622} \times 1,039 = 623^{cal}$$

au lieu de 616.

On aura encore la chaleur de fixation de 1^g d'un gaz quelconque en divisant la température de décomposition complète (pour laquelle $p = 760^{mm}$) par la densité théorique de ce gaz et multipliant par 1,039.

Ainsi, pour le carbonate de chaux, d'après les expériences de M. Le Chatelier, $T' = 812^\circ$ C., soit 1085° abs., $d = 1,523$. On aura

$$\frac{1085}{1,523} \times 1,039 = 740^{cal},$$

soit $+ 32^{Cal},56$ pour 44^g.

On peut même, comme le fait Raoult en Tonométrie, identifier le nombre 1,039 avec l'unité et écrire

$$l + s = \frac{T}{d}, \qquad q = \frac{T'}{d}, \qquad c = \frac{\theta}{d}.$$

Enfin, s'il s'agit d'un gaz dont le poids moléculaire est voisin de 30, ou plutôt compris entre 28 et 32, sa densité sera elle-même voisine de l'unité, et l'on aura à peu près

$$l + s = T, \qquad q = T', \qquad c = \theta,$$

c'est-à-dire que les quantités de chaleur $(l + s)$, q et c rapportées à 1^g de matière et exprimées en petites calories seront représentées par le même nombre que les températures T, T' et θ, exprimées en degrés absolus.

3° On sait que la température d'ébullition sous la pression atmosphérique est une fraction à peu près constante (de 0,56 à 0,68, moyenne 0,62) de la température critique :

$$\frac{T}{T_c} = 0,62,$$

donc

$$L + S = T_c \times 18,6$$

ou

$$l + s = \frac{T_c}{d} \times 0,643,$$

c'est-à-dire que la somme $(l + s)$ est égale sensiblement aux deux tiers du quotient de la température critique par la densité théorique.

4° Par analogie on peut se demander s'il n'existe pas, pour chaque composé dissociable, une température critique de dissociation T'_c, telle que l'on aurait

$$\frac{T'}{T'_c} = n = 0,62;$$

ainsi un composé dont la tension de dissociation serait de 760^{mm} à 0° C., soit 273°, ne pourrait plus se former, quelle que soit la pression, à $\frac{273°}{0,62}$, soit 440° abs. ou + 167° C.

La constatation de ce fait exigerait des expériences fort délicates. S'il était exact, et si le rapport à peu près constant 0,62 se retrouvait pour $\frac{T'}{T'_c}$ aussi bien que pour $\frac{T}{T_c}$, il en résulterait que T'_c serait toujours supérieur à T_c, comme T' est toujours supérieur à T, car la différence $T'_c - T_c$ serait égale à $\frac{\theta}{0,62}$, et θ est constamment positif.

Déjà M. Villard, dans son étude sur les hydrates solides des gaz, avait remarqué que plusieurs d'entre eux peuvent exister à l'état solide au-dessus du point critique de liquéfaction (hydrates de formène et d'éthylène, hydrate d'argon, etc.). D'après ce qui précède, ce fait serait général.

4° Puisqu'il résulte de la relation de Trouton, et surtout des travaux de M. Louguinine, que l'on a

$$\frac{L}{T} = 20 \text{ à } 21$$

pour les liquides *normaux,* c'est-à-dire pour tous ceux dont les molécules ne sont pas associées au point d'ébullition,

ni à l'état liquide, ni à l'état gazeux, et que, d'autre part, ma relation donne

$$\frac{L+S}{T} = 30,$$

il en résulte que

$$\frac{S}{T} = 9 \text{ à } 10$$

et que la *valeur normale* de S serait presque la moitié de la valeur normale de L. Mais il s'agit de sa valeur *normale*, c'est-à-dire de celle que l'on aurait si l'association moléculaire n'existait ni à l'état liquide, ni à l'état gazeux au point d'ébullition.

En fait le rapport entre S et L, pour chacun des corps examinés plus haut, semble prendre des valeurs très différentes. Il n'est presque jamais supérieur à $\frac{1}{2}$, mais pour l'eau il est seulement de $\frac{1,43}{9,66}$, pour le cadmium $\frac{1}{10}$ environ.

Le cas de l'eau, dont l'association moléculaire à l'état liquide est connue, est facile à expliquer et il en est probablement de même du cadmium. La chaleur de volatilisation observée comprend en effet la chaleur de dissociation moléculaire. Si ce phénomène n'existait pas, la chaleur de volatilisation de l'eau serait seulement voisine de 7,5, tandis que S augmenterait et pourrait atteindre 3,5 environ, la somme restant toujours égale sensiblement à 11^{Cal}. Telles seraient les valeurs de L et S pour l'eau si ce liquide était normal, c'est-à-dire si sa molécule gazeuse H^2O à 100° se liquéfiait pour donner H^2O liq. puis persistait à cet état de liquide non condensé jusqu'à 0°, pour donner alors $(H^2O)^n$ solide.

En fait l'association moléculaire, laquelle correspond à une dose d'énergie qui n'est pas négligeable, existe toujours à un moment de la transformation. Pour les corps normaux elle se produirait seulement, et complètement, au moment de la solidification. C'est dans ces conditions que S serait voisine de $\frac{L}{2}$. Mais en réalité l'association

moléculaire peut se produire à un moment quelconque et surtout se faire graduellement.

Si elle persiste encore, au moins en partie, dans l'état gazeux au-dessus du point d'ébullition (cas des acides acétique ou formique) L sera trop faible, et $\frac{L+S}{T}$ trop faible aussi, mais encore dans ce cas on pourra en tenir compte comme nous l'avons vu.

Si elle se produit ou se détruit entièrement au point d'ébullition, S sera très faible, la valeur de L sera exagérée. Le rapport $\frac{L+S}{T}$ restera cependant normal ou à peu près. C'est sensiblement le cas de l'eau.

Si l'association a lieu surtout entre le moment de la solidification et celui de la volatilisation, le phénomène nous échappe, car il se trouve compris dans ce terme global qui est la chaleur spécifique; on ne peut dès lors en tenir compte. Il en résulte que les termes L et S que nous mesurons sont en réalité trop faibles, et par suite que $\frac{L+S}{T}$ donne aussi une valeur trop faible. Je ne serais pas éloigné de penser que ce cas se présente surtout pour les corps compris entre 28 et 30 par exemple, qui fournissent un quotient un peu faible, et que s'il était possible de tenir compte du phénomène le quotient $\frac{L+S}{T}$ deviendrait plus constant et serait plutôt un peu supérieur à 30, voisin de 30 à 32. Mais c'est là une hypothèse.

Enfin l'association moléculaire peut se poursuivre à partir du moment où le liquide s'est complètement solidifié, dans la masse solide, et demander un temps plus ou moins long pour être complète.

De là ces phénomènes, étranges en apparence, que présentent l'hydrate de chloral récemment solidifié, l'aniline, la plupart des sels après fusion et solidification, et probablement beaucoup d'autres substances.

Pour ces corps la mesure directe de la chaleur de soli-

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SEPTIÈME SÉRIE.

1903.

Le poids moléculaire du phosphore est exactement connu et paraît très constant, puisque la densité de vapeur prise au-dessus du point d'ébullition a donné 124, et que l'on a obtenu le même nombre par la cryoscopie dans le benzène ([1]) et par l'ébullioscopie dans le sulfure de carbone ([2]). C'est donc un cas particulièrement simple, puisqu'il est établi que le poids moléculaire M est 124 et qu'il ne change pas entre le point de fusion et le point d'ébullition. C'est ce que j'ai appelé un *corps normal*.

T est égal à 287° C., soit 560° abs.

On connaît en outre, d'après les expériences de Person ([3]), la chaleur de solidification : $L = 624^{Cal}$ pour 124^g, soit $S = 5^{Cal}$ pour 1^g.

On aura donc :

$$\frac{(l+5)124}{560} = 30,$$

d'où $l = 130^{Cal},4$ pour 1^g, et $L = 16176^{cal}$ pour P^4 ou 124^g. Pour P ou 31^g de phosphore, on trouverait

$$L' = 4044^{cal} \quad \text{et} \quad L' + S' = 4044 + 156 = 4200^{cal}.$$

Dès lors, il nous sera facile de rapporter les données thermiques du phosphore à l'état gazeux de ce métalloïde. Il suffira d'ajouter aux nombres donnés par le phosphore blanc solide 4200^{cal} pour chaque atome. On pourra ainsi comparer les données thermochimiques correspondantes du phosphore et de l'azote, par exemple, ce que l'on ne pouvait faire jusqu'ici, le premier étant solide et le second gazeux.

On a par exemple :

$$\text{P (solide, blanc)} + H^3 \text{ gaz} = PH^3 \text{ gaz} \ldots \quad + 4900^{cal},$$

([1]) Hertz, *Zeitsch. f. Ph. Ch.*, t. V, p. 358.
([2]) Berkmann, *Zeitsch. f. Ph. Ch.*, t. V, p. 77.
([3]) *Ann. Chim. Phys.*, 1847. Pettersson a trouvé un nombre presque identique : 603^{cal} pour 124^g.

et par suite :

$$P \text{ gaz} + H^3 \text{ gaz} = PH^3 \text{gaz} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +9100^{cal},$$

nombre qui devient assez voisin de celui que donne l'ammoniac

$$Az \text{ gaz} + H^3 \text{ gaz} = Az H^3 \text{ gaz} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +12200^{cal},$$

bien que toujours un peu plus faible.

La chaleur de formation de l'anhydride phosphorique, à partir de P^2 gaz, atteindrait la valeur énorme de :

$$365300 + 8400 = 373700^{cal}.$$

Il est vrai que, pour être tout à fait rigoureux, il faudrait encore tenir compte de la différence de condensation moléculaire P^4 et Az^2. Si le phosphore était à l'état de P^2 et non à l'état de P^4, les nombres précédents seraient encore un peu plus élevés. La chaleur de formation de PH^3 notamment deviendrait certainement plus voisine encore de celle de AzH^3 (12200^{cal}). Cependant la correction présente doit être la plus importante.

On pourra évidemment étendre ce raisonnement à beaucoup d'autres corps simples ou composés, mais avec d'autant moins de certitude qu'on connaîtra moins bien les modifications possibles entre le point de fusion et le point d'ébullition, et la valeur exacte du poids moléculaire. Ainsi l'arsenic bout à 412° C., soit 685° abs. ; son poids moléculaire paraît bien être As^4, soit 300, à cette température. En admettant qu'il conserve encore cette valeur au point de fusion, on aurait :

$$\frac{(l+s)300}{685} = 30,$$

d'où :

$$l + s = 65^{Cal},5 \text{ pour } 1^g$$
$$L + S = 20550^{cal} \text{ pour } As^4$$
$$L' + S' = 5138^{cal} \text{ pour } 75^g \text{ ou } As.$$

Dès lors, la chaleur de formation de l'hydrogène arsénié,

qui est :

$$\text{As cristallisé} + H^3 \text{ gaz} = AsH^3 \text{ gaz} \ldots \quad -44200^{cal},$$

deviendrait, à partir de As gazeux :

$$-39062^{cal};$$

mais remarquons bien que nous ne savons pas si As cristallisé est encore à l'état de As^4 au moment de la fusion, et que nous ignorons la nature des modifications que ce corps peut subir entre les points de fusion et d'ébullition, aussi bien que leur valeur thermique. Néanmoins comme la transformation de As amorphe en As cristallisé dégage seulement 1000^{cal}, il est fort probable que le terme correctif à introduire serait peu important.

Pour le sélénium T = 690° C., d'après M. Daniel Berthelot [1], soit 963° abs.

$$\frac{L+S}{T} = \frac{(l+s)\,158}{993} = 30,$$

en supposant que, à cette température, le poids moléculaire correspond à Se^2 comme il arrive à des températures beaucoup plus élevées. On aura donc

$$L + S = 28890^{cal} \text{ pour } Se^2,$$

soit

$$L' + S' = 14445^{cal} \text{ pour } Se\,(79^g).$$

La chaleur de formation de l'hydrogène sélénié devient alors

$$\text{Se gaz} + H^2 \text{ gaz} = SeH^3 \text{ gaz} \ldots \quad -4435^{cal},$$

et si, dans l'intervalle de près de 700° qui nous sépare du point d'ébullition, ce corps éprouve, comme les analogies et même certains faits connus permettent de le penser, des modifications moléculaires, la chaleur de formation de SeH^2 gazeux peut devenir nulle et même positive, comme le fait d'ailleurs supposer sa synthèse directe.

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 706.

On a trop souvent négligé, et précisément parce que la correction n'était pas possible et qu'on n'en soupçonnait pas l'importance, de tenir compte, dans les comparaisons et les calculs thermochimiques de la chaleur de volatilisation des corps que l'on considère. Lorsqu'il s'agit de substances à point d'ébullition élevé, ma relation montre que la valeur de cette correction est très grande et capable de changer le sens du phénomène; bien plus elle permet de la calculer avec une précision presque toujours suffisante.

Pour ne citer qu'un exemple, je prendrai l'oxydation de l'argent

$$Ag^2 + O = Ag^2O \ldots\ldots \quad +7200^{cal},$$

ou

$$Ag^4 + O^2 + 2Ag^2O \ldots \quad +14400^{cal}.$$

mais il s'agit ici de Ag^2 solide, et cette donnée ne peut servir que tant que le métal est à cet état. L'oxyde présente alors une stabilité faible et se décompose totalement entre 100° et 200° C.

Cependant on a remarqué depuis longtemps que l'argent s'oxyde à la température du chalumeau. On avait même cité à tort cet exemple comme celui d'un corps à chaleur de formation négative, dont la stabilité deviendrait plus grande à haute température, alors que Q est cependant positif.

L'explication du phénomène me paraît infiniment plus simple. D'après M. Daniel Berthelot (1), l'argent fond à 960° C. Son point d'ébullition est inconnu, mais il est certainement bien supérieur à 1100° C., température que l'on atteint, et sans pertes sensibles d'argent, par volatilisation dans les essais par voie sèche; admettons que $T = 1200°$C. soit 1473° abs. Nous aurons sans doute une valeur de T inférieure au chiffre réel.

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 708.

La somme (L + S), pour un corps bouillant à 1473° abs. est

$$L + S = 1473 \times 30 = 44\,190^{cal}.$$

Si donc, à cette température, la molécule d'argent est Ag^2, la chaleur de formation de l'oxyde se trouve brusquement augmentée de cette quantité, et devient

$$Ag^2 \text{ gaz} + O \text{ gaz} = Ag^2O \text{ sol} \ldots \quad +51\,390^{cal}$$

au lieu de 7200^{cal}.

Si, comme il est plus probable, la molécule est Ag; c'est le double du nombre 44 190 qu'il faut ajouter

$$Ag^2 \text{ gaz} + O \text{ gaz} = Ag^2O \text{ sol} \ldots \quad +95\,580^{cal}$$

d'une manière générale, ces substances dont le point d'ébullition est élevé, disposent subitement, lorsqu'on les porte à cette température, d'une dose d'énergie considérable.

Ce fait est susceptible d'un nombre indéfini d'applications pour la discussion des réactions de laboratoire et surtout des opérations métallurgiques et des réactions géologiques.

Pour le carbone, par exemple, bien que le calcul soit beaucoup plus incertain, l'évaluation de T à 3500° C., soit 3773° abs., ne paraît pas être exagérée. Dès lors, on aura

$$\frac{L + S}{3773} = 30, \qquad \text{soit} \qquad L + S = 113\,190^{cal}.$$

Au moment où elle devient gazeuse (et elle peut agir comme telle bien avant le point d'ébullition véritable) la molécule du carbone dispose donc d'une dose d'énergie supplémentaire égale à plus de 100 grandes calories.

Si donc le carbone est alors C^2, la chaleur de formation

de l'acétylène devient positive et même considérable :

$$C^2 \text{ gaz} + H^2 \text{ gaz} = C^2H^2 \text{ gaz}. \quad -58\,100 + 113\,190(^1) = +55\,090^{cal}.$$

Et si la molécule de carbone était alors monoatomique, il faudrait ajouter encore une fois $+113\,190^{cal}$.

Le carbone devient alors un agent de réduction extrêmement puissant, capable de dédoubler les oxydes métalliques les plus stables. L'alumine elle-même ne peut résister à son action.

6° La relation générale que j'ai donnée permet de reconnaître certains phénomènes anormaux qui peuvent se produire au moment de la volatilisation ou de la solidification.

J'examinerai à cette occasion trois exemples :

L'anhydride azotique, l'anhydride sulfurique, l'hydrate de chloral.

L'anhydride azotique a donné à M. Berthelot

$$L = 4840^{cal},$$
$$S = 8280^{cal}.$$

On aurait donc

$$L + S = 13\,120^{cal} \text{ pour la molécule normale } Az^2O^5 = 108^g.$$

Ce corps bout à $+50°$ C., soit 323 abs.

On aurait alors

$$\frac{13\,120}{323} = 40,62,$$

nombre beaucoup plus élevé que ne le veut ma relation générale.

Sous une autre forme on peut dire que $13\,120^{cal}$ pour 108^g correspondent à $121^{cal},5$ pour 1^g, c'est-à-dire

(1) Par un procédé tout différent, basé sur la comparaison des chaleurs de formation de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique, M. Berthelot était arrivé à la valeur $L + S = 84\,000^{cal}$, qui n'est pas éloignée de celle-ci; d'ailleurs ce nombre 84000 est un minimum, d'après son calcul.

pour $(l + s)$. On a donc

$$121,5 \times M = 30 \times 323,$$

d'où

$$M = 79,75 \text{ au lieu de } 108,$$

le poids moléculaire serait donc $(Az^2O^5)^{0,74}$.

On pourrait supposer qu'il s'est produit quelque décomposition pendant la volatilisation à 50°. Cependant M. Berthelot donne [1] dans son Mémoire des détails qui rendent cette hypothèse impossible. D'ailleurs ce n'est pas la valeur de L qui paraît exagérée, mais bien celle de S (8280, soit 6 fois celle de l'eau), ainsi que M. Berthelot le faisait déjà remarquer en 1875. C'est le seul exemple connu d'une chaleur de solidification supérieure, et de beaucoup, à la chaleur de volatilisation. Il faut donc admettre que la solidification de Az^2O^5 liquide est accompagnée d'un phénomène exceptionnel tel qu'une polymérisation anormale très exothermique, dont l'effet correspondrait à 3000^{cal} ou 4000^{cal} environ.

Une complication analogue se produit très probablement aussi pour l'anhydride sulfurique, pour lequel $L + S = 11800$.

Son point d'ébullition est d'ailleurs mal connu. D'après Weber, il bout *vers* 46° C., mais il existe aussi sous un autre état, d'après Marignac, avec un point d'ébullition de 100° C.

Si l'on prend 100°, soit 373° abs., on a

$$\frac{11800}{373} = 31,63.$$

Si l'on prend 46°, soit 310° abs., on trouve 36,99, qui est un nombre trop élevé, indiquant sans doute encore qu'au moment de la solidification il se produit une poly-

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. VI, (1875), p. 170.

mérisation, hypothèse d'autant plus probable que ce composé possède effectivement divers états allotropiques. Bien qu'un peu différent, le cas de l'hydrate de chloral (et sans doute des alcoolates de chloral) présente aussi des anomalies; et il s'agit encore d'une substance dont l'ébullition, cette fois, est très certainement accompagnée d'un phénomène anormal, une dissociation

$$T = 96^{\circ},5\,\mathrm{C.}; \quad \text{soit} \quad 366^{\circ},5\,\mathrm{abs.}$$

M. Berthelot a trouvé en outre

$$L = 21900^{\mathrm{cal}}, \qquad S = 5500^{\mathrm{cal}},$$

d'où

$$\frac{L+S}{369,5} = 74,1.$$

Ce nombre est plus du double de la moyenne 30 adoptée. Mais il doit en être ainsi pour deux raisons. D'abord l'hydrate, que nous supposerons pour le moment complètement dissocié en chloral et eau, s'est changé à l'ébullition en deux molécules distinctes. On devrait donc s'attendre à trouver 60 et non pas 30. En outre, les choses ne se passeraient ainsi que si la chaleur de combinaison : chloral + eau, était nulle, ce qui n'est pas. En réalité le terme $L = 21\,900$ comprend la chaleur de volatilisation et aussi la chaleur de combinaison ($+\ 6230^{\mathrm{cal}}$ d'après M. Berthelot).

Nous devons donc retrancher de L ce nombre 6230, ce qui donne 15670^{cal}. On obtient alors

$$\frac{15670 + 5500}{369,5} = 57,30,$$

c'est-à-dire, effectivement, un nombre voisin de 60.

Mais il est un peu plus faible que 60, ce qui indique que la dissociation en chloral et eau libres n'est pas absolument complète. Et cela confirme le sens général des expériences bien connues de M. Berthelot.

Il est vrai que la valeur 57,30 du quotient, si elle est inférieure à 2×30, est un peu supérieure à 2×28, et nous savons que l'on peut obtenir 28 comme nombre minimum, de sorte que cette dernière conclusion ne paraît pas absolument certaine.

On peut cependant la maintenir en faisant le raisonnement suivant :

Pour l'eau on a

$$\frac{L+S}{373} = 29,73,$$

c'est-à-dire un nombre très voisin de 30.

Pour le chloral j'ai montré que l'on devait admettre

$$\frac{L+S}{372,1} = 31,44.$$

On sera donc autorisé à prendre la moyenne entre ces deux nombres, 29,73 et 31,44, soit 30,585, pour l'appliquer au mélange équimoléculaire de chloral et d'eau, et même à l'hydrate de chloral qui subsiste. Et l'on pourra assez rigoureusement comparer la valeur obtenue plus haut, 57,30, au double du nombre 30,585, soit 61,17, et conclure :

L'hydrate de chloral à l'ébullition n'est certainement pas complètement dissocié, parce qu'au lieu de trouver 61,17 les données de l'expérience conduisent à 57,30. Il reste donc une petite fraction d'hydrate de chloral non décomposé.

Il est d'ailleurs plus difficile de déterminer cette fraction parce que la valeur 30,585 est, malgré tout, un peu incertaine. En l'adoptant, on trouverait que 5 pour 100 de l'hydrate ne sont pas décomposés et subsistent à l'état d'hydrate à la température de l'ébullition.

7° Inversement il peut être très utile, et il est facile de déduire M de la formule

$$\frac{(l+s)M}{T} = 30,$$

lorsque l'on a des expériences suffisamment précises qui fournissent l et s, ou du moins leur somme. Ce nouveau procédé de détermination des poids moléculaires est intéressant parce qu'il donne la grandeur moléculaire *au moment* où le gaz se produit par ébullition sous la pression atmosphérique.

Il est évident que pour tous les corps que j'ai pris comme exemple en vue de l'établissement de ma relation générale, on trouvera pour M des nombres normaux. Ainsi pour le brome

$$l + s = 60^{\text{Cal}}, \qquad T = 332°,$$

$$M = \frac{332 \times 30}{60} = 166, \qquad \text{soit : } Br^{2,07}.$$

Pour l'acide acétique, on doit arriver à une molécule condensée : $(C^2H^4O^2)^{1,65}$ environ. Pour éviter un cercle vicieux, je prendrai comme données celles de M. Berthelot : L = 5000 et S = 2530, qui donnent

$$l + s = 127^{\text{Cal}} \quad \text{et} \quad M = \frac{390 \times 30}{127} = 92,13, \quad \text{soit } (C^2H^4O^2)^{1,53},$$

résultat assez voisin de $(C^2H^4O^2)^{1,65}$.

Pour l'acide formique, on aurait de même, en prenant L = 5536 et S = 2557,

$$l + s = 176^{\text{Cal}} \quad \text{et} \quad M = \frac{373 \times 30}{176} = 63,58, \quad \text{soit } (CH^2O^2)^{1,38}.$$

Bineau a trouvé 1,34.

Avec l'iode, si l'on conserve le nombre L = 6083, de Favre et Silbermann, on aura

$$l + s = 35,68 \quad \text{et} \quad M = \frac{459 \times 30}{35,68} = 386,0, \quad \text{soit } I^{3,04},$$

si, avec M. Berthelot, on lui substitue L = 9451, on

trouve

$$l + s = 48,98 \quad \text{et} \quad M = \frac{459 \times 30}{48,98} = 281, \quad \text{soit } I^{2,21} \text{ (1)};$$

dans le second cas la molécule serait à peu près I^2; dans le premier I^3 environ.

La question demanderait à être élucidée par de nouvelles mesures, car, ces dernières années, MM. Oddo et Serra (2) ont trouvé, pour le poids moléculaire de l'iode, des nombres composés entre I^2 et I^4 par ébullioscopie dans le chlorure de carbone CCl^4. Ces nombres varient d'ailleurs avec la concentration. Il ne serait donc peut-être pas nécessaire de corriger la donnée de Favre et et Silbermann, qui conduit à $I^{3,04}$. Mais il faut remarquer, d'autre part, que l'ébullioscopie dans le chlorure de carbone donne le poids moléculaire à une température inférieure de 100° à celle de l'ébullition.

Le mercure fournirait

$$L + S = 15960^{cal},$$

d'après des expériences qui ne sont peut-être pas très certaines.

On en déduirait

$$l + s = 79,80 \quad \text{et} \quad M = \frac{630 \times 30}{79,80} = 237, \quad \text{soit } Hg^{1,18},$$

même en tenant compte de l'incertitude de $\frac{1}{15}$ on aurait encore au moins $M = 220$, soit $Hg^{1,1}$. Le mercure, au point d'ébullition normal (+ 357° C.), ne serait donc pas formé uniquement de molécules monoatomiques. Mais l'écart est faible et le point de départ incertain.

Le cas du soufre est particulièrement intéressant, à

(1) Ce nombre peut en réalité se confondre avec 2, car l'incertitude de ma relation est de $\frac{1}{15}$, et en retranchant $\frac{2,21}{15}$ on aurait $I^{2,06}$.

(2) *Gazz. Chim. itall.*, t. XXIX, (II), 1899, p. 343.

cause des données connues sur sa polymérisation à l'état de vapeur,

$$L + S = 5200^{cal} \text{ pour } 64^{g},$$

d'après Favre et Regnault, donc

$$l + s = 81,25 \quad \text{et} \quad M = \frac{718 \times 30}{81,25} = 265, \quad \text{soit } S^{8,28},$$

ou, plus exactement, en tenant compte de l'incertitude de $\frac{1}{15}$,

$$\text{de } S^{7,73} \text{ à } S^{8,83},$$

or ces résultats sont tout à fait d'accord avec ce que l'on sait sur le poids moléculaire du soufre. Ainsi à 467° M. Biltz a trouvé pour la densité de vapeur $S^{7,2}$; d'autres auteurs ont eu S^8; Hertz a obtenu S^8 par cryoscopie dans la naphtaline, et Beckmann S^8 par ébullioscopie avec le sulfure de carbone (¹).

On doit en outre en conclure que si la molécule se simplifie ensuite à plus haute température pour arriver à l'état S^2, sa condensation S^8 persiste depuis le point d'ébullition (440° C.) jusque vers la température ordinaire sans modification.

Il se comporte à ce point de vue comme le phosphore, qui, lui aussi, conserve sa condensation P^4, sans changement depuis le point d'ébullition jusqu'à la température ordinaire.

L'exemple du soufre nous montre aussi que dans le cas où la solidification n'est pas accompagnée d'une condensation moléculaire, elle dégage très peu de chaleur (600^{cal} pour S^2). Par suite, dans les cas assez fréquents où la chaleur de solidification moléculaire atteint plusieurs grandes calories, on doit en conclure que le changement d'état est accompagné d'une brusque polymérisation.

Citons encore le cas de l'acide azotique AzO^3H.

(¹) ORNDORFF et TERRASSE, *Ann. Chem. Journ.*, t. XVIII, p. 173; et BERKMANN, *Zeits. f. Ph. Ch.*, t. V, p. 77.

On a les données suivantes :

$$T = 359^{\circ} \text{ abs.}, \qquad L = 7250, \qquad L = 600 \text{ pour } 63^{g},$$

d'où

$$l + s = 124,5 \text{ pour } 1^{g}$$

et

$$M = \frac{359 \times 30}{124,5} = 86,44.$$

La formule serait donc $(AzO^3H)^{1,37}$, et correspondrait à des molécules condensées en partie, à peu près au même degré que l'acide formique.

Ces exemples suffisent pour montrer comment on peut calculer le poids moléculaire au *point d'ébullition,* et conclure à la condensation ou à la non-condensation des molécules. D'ailleurs je n'ai point trouvé d'autres substances pour lesquelles on connaît la somme $l + s$.

8° La relation générale

$$\frac{L+S}{T} = \frac{Q}{T^1} = \frac{L+S+C}{T^1} = 30$$

permet évidemment de calculer T lorsqu'on connaît $L + S$, et aussi calculer T' lorsqu'on connaît Q.

C'est ordinairement, comme on l'a vu plus haut, le calcul inverse de $L + S$ ou bien de $l + s$ ou de M qu'il est intéressant de faire lorsque T est déterminé, parce que la mesure de T ne présente jamais de difficulté.

Mais il en est autrement pour la seconde partie de l'équation ; il est plus commode de déterminer Q et d'en déduire la valeur de T'. La mesure de Q se réduit en général à quelques expériences au calorimètre, qui sont rapides et certaines, tandis que pour avoir T' il fallait jusqu'ici étudier la courbe de dissociation, ce qui est souvent un travail délicat et minutieux. Il sera donc plus simple, dans la plupart des cas, de déterminer Q et d'en déduire T'.

$$T' = \frac{Q}{30}.$$

Bien plus, T′ est un des points de la courbe des tensions de dissociation; au moyen de la formule de Clapeyron, on pourra donc calculer successivement tous les autres points de cette courbe, connaissant Q et T′, et par suite la connaître complètement sans avoir recours aux expériences de dissociation.

9° D'après notre formule

$$\frac{L+S}{T} = \frac{Q}{T'} = \frac{L+S+C}{T'} = 30.$$

Le terme C nous apparaît comme une sorte de chaleur de solidification supplémentaire qui s'ajoute à S et qui a pour effet d'augmenter la valeur de T de telle manière que l'on a toujours

$$\frac{C}{T'-T} = \frac{C}{\theta} = 30.$$

C'est la chaleur de formation proprement dite, correspondant au phénomène chimique seul, sans changement d'état. Lorsque C augmente, θ augmente; lorsque C diminue, θ diminue aussi, la valeur de C restant toujours proportionnelle à θ et égale en moyenne à $30 \times \theta$ (C étant exprimé en petites calories).

Si donc C tend vers zéro, ce qui correspond à une stabilité de moins en moins grande du composé, θ tend vers zéro, et le rapport $\frac{Q}{T'}$ ou $\frac{L+S+C}{T'}$ tend vers $\frac{L+S}{T}$.

Déjà Isambert avait remarqué que plus la chaleur de formation des chlorures métalliques ammoniacaux est grande, plus la valeur de T′ augmente, et depuis longtemps on a pris l'habitude de mesurer approximativement la stabilité d'un corps par la température plus ou moins élevée à laquelle il se dissocie en ses éléments, le mot *stabilité* exprimant grossièrement à la fois la chaleur de formation et la difficulté plus ou moins grande que l'on éprouve à décomposer une combinaison en la soumettant à l'action d'une température de plus en plus élevée.

Mais l'idée d'une proportionnalité exacte entre une certaine quantité C (la chaleur de formation chimique, véritable expression de la stabilité) et θ, c'est-à-dire $(T' - T)$ est assurément nouvelle et ne pouvait apparaître que comme une conséquence de la loi que j'ai énoncée.

Quant à sa vérification au moyen des données expérimentales, elle ne peut se faire avec une grande rigueur, attendu que C et θ sont, l'une et l'autre, des différences, souvent assez faibles, entre deux nombres presque toujours beaucoup plus grands.

J'ai cependant fait le calcul pour les dix-sept chlorures métalliques ammoniacaux que j'ai cités plus haut pour démontrer la relation $\frac{Q}{T'} = 32$ dans le cas de l'ammoniac.

Les nombres obtenus sont, dans le même ordre que précédemment, les suivants :

36,29 34,53 34,42 35,03 29,88 34,66 38,80 30,88
36,49 32,49 26,97 36,39 30,98 29,55 32,96 28,32
32,58

dont la moyenne serait : 33,58. Ce nombre diffère seulement de $\frac{1}{30}$ environ de la moyenne 32,33 trouvée pour $\frac{Q}{T'}$.

Cette concordance me paraît très satisfaisante, étant donné que C varie de 7880 à 590 et θ de 242°,5 à 17°,9.

10° Cette quantité C exprimant la chaleur de formation due au seul phénomène chimique, et sans changement d'état, doit être substituée dans les comparaisons à la quantité Q que l'on emploie ordinairement.

Il en résulte que la chaleur de formation vraie est souvent bien moindre qu'on ne l'exprime et qu'on ne le pense généralement, parce que l'on a l'habitude de confondre dans une même donnée C, qui est variable, et $(L + S)$ qui est constant pour la même molécule gazeuse dégagée.

Ainsi, lorsque l'on dit que la chaleur de fixation de $6\,AzH^3$ sur $Al^2Cl^6\,12\,AzH^3$ est de $+\,8270^{cal}$ pour AzH^3, on attribue au phénomène chimique une importance qu'il est loin d'avoir; en réalité, pour cette combinaison, C est seulement égal à $8270 - 7680$, soit 590^{cal}, quantité quatorze fois moindre, et qui est en réalité très faible, en rapport avec la facile dissociation du composé, car on sait que $T' = 258°,4$ abs.

Et cela sera vrai aussi lorsque Q prend une valeur considérable; ainsi pour la fixation de $2\,AzH^3$ sur $Pd\,Cl^2, 2\,AzH^3$, on a : $Q = 15\,560$ pour chaque molécule de AzH^3.

En réalité C, et par suite la stabilité de la combinaison, est exprimée par $15560 - 7680 = 7880$.

Et la différence est proportionnellement beaucoup moindre que dans le cas précédent, précisément parce que Q est grand. 7880 est plus de la moitié du nombre total $Q = 15560$.

Il résulte de ces remarques faites sur deux données extrêmes du Tableau : 8270 et 15560, que la différence entre la stabilité de deux composés dissociables de même ordre (deux chlorures métalliques ammoniacaux par exemple) est beaucoup plus considérable qu'il ne semble à première vue.

Si en effet on se borne à comparer Q, on a : 8270 et 15 560 et l'on est porté à penser que la stabilité du second composé est à peine deux fois supérieure à celle du premier. En réalité la différence se trouve masquée par le nombre constant 7680. C'est 590 et 7880 qu'il faut comparer. La stabilité de la seconde combinaison, mesurée par les deux valeurs de C, est plus de treize fois plus grande dans le second cas.

Et cela arrivera encore pour le chlorure d'aluminium ammoniacal $Al^2Cl^6 + 2,33\,AzH^3$, qui a donné à M. Baud $+\,33\,000^{cal}$ pour AzH^3; $33\,000 - 7680 = 25\,320^{cal}$. C'est

le nombre le plus élevé qui ait été obtenu. La stabilité de ce corps est quarante-trois fois plus grande que celle de $Al^2Cl^6 + 18 AzH^3$ (590^{cal}), alors que les nombres bruts obtenus pour Q sont seulement dans le rapport de 4 à 1 (33000 et 8270).

Aussi, lorsqu'on chauffe ce composé très stable

$$Al^2Cl^6 + 2,33 AzH^3,$$

il ne se dissocie pas. En appliquant ma règle, la température T′ pour ce corps serait 1030° abs., soit + 757° C. Avant d'atteindre ce point, vers 600°, la combinaison tout entière distille sans se décomposer; par là elle semble s'éloigner absolument de la plupart des autres chlorures métalliques ammoniacaux qui ont une tension de dissociation. Mais ce n'est qu'une apparence due à ce que la courbe des tensions de dissociation, à cause de la grande valeur de C, est reportée tellement loin sur l'axe des températures, que nous rencontrons, avant de l'atteindre, la courbe des tensions de vapeurs du composé.

Déjà un assez grand nombre de chimistes ont été frappés de voir se comporter d'une façon un peu analogue certains sels métalliques ammoniacaux qui, tout en ayant une tension de dissociation, ne se dissocient cependant qu'à une température assez élevée. Tels sont notamment les sels haloïdes ammoniacaux du palladium. Et l'on a même imaginé que, dans ces composés, l'ammoniac se trouve uni d'une autre manière que dans la plupart des autres, les chlorures d'argent ammoniacaux par exemple. C'est la théorie des sels d'ammonium métalliques, que M. Bouzat a reprise ces derniers temps à propos des sels de cuivre ammoniacaux.

Assurément il est toujours possible de forger des formules de constitution capables de donner un corps et une apparence de vie à de pareilles conceptions, du moment que l'on a à sa disposition des atomes d'azote et des atomes

d'un métal qui sont d'un degré de valence élevée et surtout d'une valence variable. Mais je ne crois pas que la nécessité de semblables théories s'impose.

S'il est vrai que la stabilité (telle que je l'ai définie, par la mesure de C) d'un corps A se trouve être quarante fois supérieure à celle d'un corps B, il suffit de se reporter au Tableau que j'ai donné des chlorures métalliques ammoniacaux pour constater qu'entre les composés A et B, de stabilité maxima et minima, viennent se placer une infinité d'autres composés semblables de stabilité intermédiaire. Ce n'est qu'une différence de plus ou de moins, que nous pouvons aujourd'hui mesurer exactement, mais elle se produit graduellement, de A en B, en passant par toute une série d'intermédiaires.

Sans doute il arrivera un moment où le composé, devenu très stable, ne se dissociera plus, mais alors il distillera parce que sa dissociation ne serait possible qu'à une température supérieure à celle de son ébullition.

Sans doute encore il arrivera (et il arrivera même beaucoup plus tôt) que le radical imaginaire M Az H^3 du composé M Cl, Az H^3 se transportera d'une combinaison dans une autre, mais cela me paraît dû simplement à la grande affinité de l'ammoniac pour tous les sels du métal M. C'est ce qui permet de dire que les propriétés de ce métal sont *dissimulées,* et nous porte (trop facilement peut-être) à imaginer ces radicaux.

C'est je crois à la même cause qu'il faut attribuer les allures spéciales de certains cyanures doubles tels que les ferrocyanures ou ferricyanures. Il n'est point absolument nécessaire d'imaginer des radicaux hypothétiques pour en comprendre l'existence. Nous avons simplement un cyanure (de fer par exemple) qui a une si grande affinité pour les cyanures alcalins ou le cyanure d'hydrogène qu'il conserve le même type de combinaison et devient insensible aux réactifs ordinaires du fer. Mais il ne me paraît pas du

tout prouvé que la constitution de ces corps soit absolument différente de celle des autres cyanures doubles, par exemple de celle du cyanure double d'argent et de potassium. Si celui-ci est décomposable même par l'eau, c'est que la combinaison est moins stable.

11° De la relation générale

$$\frac{L+S}{T} = \frac{Q}{T'} = \frac{L+S+C}{T'} = \frac{C}{\theta} = K = 30,$$

on déduit que lorsque C devient égal à 1000^{Cal}

$$\theta = \frac{1000}{30} = 33°,33 \ (^1),$$

et que lorsque $\theta = 1°$

$$C = 30^{Cal} \ (^2);$$

on en déduit encore que lorsque $L + S = 1000^{Cal}$

$$T = \frac{1000}{30} = 33°,33 \ (^1),$$

et que lorsque $T = 1°$

$$L + S = 30^{Cal} \ (^2).$$

On pourra donc dire que :

33°,33 est l'*équivalent thermique de la dissociation et de la vaporisation*. C'est le même nombre pour les deux phénomènes, et un nombre constant pour tous les corps.

1^{mol} qui aurait une chaleur de vaporisation totale (L + S) de 1000^{Cal} aurait un point d'ébullition de 33°,33 abs. 1^{mol} qui bout à *n* degrés (absolus) sous la pression atmosphérique a une chaleur de vaporisation

(1) et (2) Bien entendu 33,33 et 30 sont des moyennes connues seulement à $\frac{1}{15}$ près. Le premier nombre peut varier de 31,2 à 35,7; le second de 28 à 32.

totale (L + S) de $\frac{n}{33,33}$, exprimée en grande calories, à cette température.

De même :

Un composé dissociable, dont la chaleur de formation vraie (C) est de 1000^{Cal} aura une tension de dissociation égale à 760^{mm} à $33^{\circ},33$ au-dessus de la température d'ébullition de la molécule gazeuse fixée. Pour abréger, nous pourrons dire qu'il *bout* à $33^{\circ},33$ au-dessus du point d'ébullition de la molécule gazeuse.

Si la différence entre les deux températures d'ébullition est de *n* degrés, c'est que la chaleur de combinaison C est de $\frac{n}{33,33}$, exprimée en grandes calories, et la chaleur de combinaison Q de $L + S + \frac{n}{33,33}$. Cette différence est d'ailleurs *toujours* positive.

Enfin, comme on a aussi

$$\frac{Q}{T'} = 30,$$

un corps dissociable quelconque qui a une chaleur de formation totale Q de $1000^{\mathrm{cal}} \times n$, *bout* à $n \times 33^{\circ},33$ abs. Un autre qui *bout* à *n* degrés (absolus) aura une chaleur de formation totale Q de $\frac{n}{33,33}$ (en grandes calories) à partir de la molécule gazeuse fixée et du corps solide provenant de la décomposition.

Ces formules qui indiquent une valeur identique et constante pour l'équivalent thermique de la dissociation et de la vaporisation ont, comme beaucoup de lois physico-chimiques, une extrême simplicité. Elles achèvent de montrer la grande analogie que le génie de Sainte-Claire Deville avait soupçonné entre les phénomènes de vaporisation et de dissociation.

Elles pourraient d'ailleurs se passer de démonstrations, puisqu'elles ne sont qu'une conséquence immédiate des

relations établies plus haut. Je signalerai seulement le résultat des calculs que j'ai effectués sur la série des chlorures métalliques ammoniacaux déjà cités. Ces composés, fournissant une valeur de $\frac{Q}{T'}$ égale à 32 environ, doivent donner pour l'équivalent thermique de la dissociation un nombre voisin de 31,2.

J'ai calculé, de deux en deux, les valeurs de la différence $\theta - \theta'$ et de la différence $Q - Q'$. Dans chaque calcul, le nombre trouvé pour $\theta - \theta'$ est ensuite rapporté à 1000^{cal}. La moyenne de 55 opérations ainsi conduites a été trouvée de $31^{\circ},10$. C'est l'équivalent thermique de la dissociation des chlorures métalliques ammoniacaux. Pratiquement, si l'on veut, dans la suite, en étudier d'autres, il suffira de déterminer Q. Si $Q = 1000^{cal} \times n$, on en déduira que ce corps *bout* à $n \times 31^{\circ},10$ absolus.

Cette température $n \times 31^{\circ},10$ étant le point de la courbe de dissociation qui correspond à $F = 760^{mm}$, la formule de Clapeyron permettra de trouver tous les autres points de la courbe.

On peut encore, avec cette donnée, vérifier que la chaleur de solidification de $AzH^3(L + S)$ est bien 7680^{cal} comme on l'a trouvé directement.

En effet, puisque 31,10 est, dans le cas particulier de l'ammoniac, la valeur exacte de l'équivalent thermique de la dissociation, on pourra appliquer ce nombre au cas du chlorure $Al^2Cl^6, 12AzH^3 + 6AzH^3$, et écrire que la chaleur de formation Q de ce composé (8270^{cal}) surpasse la chaleur de solidification ($L + S = x$) d'une molécule gazeuse d'ammoniac de

$$\frac{17,9}{31,1}, \quad \text{soit } 575^{Cal};$$

par suite

$$x = L + S = 8270 - 575 = 7695^{cal},$$

résultat qui est aussi voisin que possible de 7680^{cal}, nombre obtenu directement.

Cette valeur 7695 ou 7680 obéira encore à la relation générale

$$\frac{240^\circ,5}{7,695} = 31^\circ,2.$$

L'équivalent thermique de la volatilisation, pour l'ammoniac, est 31°,20; l'équivalent thermique de la dissociation pour le même corps est 31°,10. C'est le même nombre.

12° J'ai déjà fait remarquer que lorsque C tend vers zéro, il en est de même pour θ puisqu'il y a proportionnalité, et l'on retrouve la relation $\frac{L+S}{T} = 30$. Il en résulte que la chaleur *totale* de combinaison Q a nécessairement pour limite inférieure précisément L + S.

La valeur connue directement ou calculée de L + S est donc, dans chaque cas particulier, la valeur minima de la chaleur totale de combinaison. Ainsi, pour les composés ammoniacaux, la chaleur totale de combinaison sera toujours supérieure à $+ 7680^{cal}$.

J'ai pu ainsi dresser le Tableau suivant pour chaque molécule (1) :

	Calculé (2) en adoptant $\frac{L+S}{T} = 30$	L + S mesuré.
	Cal	
H^2	0,61	?
F^2	2,56	»
Cl^2	7,20	6,89?
Br^2	10,08	9,60
I^2	13,47 (3)	8,98
O^2	2,71	?

(1) Dans tous ces calculs, on a admis que le poids moléculaire était le plus simple possible.

(2) Ces nombres expriment des grandes calories.

(3) J'ai pris 176° C. pour point d'ébullition; 8,98 est exactement les deux tiers de 13,47. Ce dernier nombre correspondait donc, non pas à I^2, mais à I^3.

	Calculé en adoptant $\frac{L+S}{T} = 30$.	L + S mesuré.
	Cal	
S^2	21,40 (1)	5,20
Se^2	28,89	?
Az^2	2,36	»
P^2	16,50 (2)	»
As^2	20,55 (3)	»
C^2	113,19 (4)	»
HCl	7,13	»
H^2O	11,19	11,09
H^2S	6,33	?
H^2Se	6,93	»
H^2Te	8,19	»
SO^2	7,88	?
Az^2O	5,55	»
CS^2	9,58	»
CH^4	3,27	»
C^2H^2	5,64	»
C^2H^4	5,12	»
C^6H^6	10,59	9,90
$C^{10}H^8$	14,71	?
$C^2H^4Br^2$	12,12	11,39
C^2HCl^3O	11,16	11,70
$C^2O^4(CH^3)^2$	13,11	14,10
CH^2O^2	11,35	8,09 (5)
$C^2H^4O^2$	11,71	8,41 (5)
$C^4H^8O^2$	13,08	12,57
$C^2H^6O^2$	14,10	14,68
C^6H^6O	13,68	13,49
CO^2	5,82	6,25

(1) Le nombre expérimental 5,20 est le quart de 21,40 parce qu la molécule est S^8.

(2) La condensation moléculaire du phosphore étant certainement F on trouverait la moitié de 16,50, c'est-à-dire 8,25 pour P^2.

(3) Même observation que pour le phosphore. Il faudrait écrire 10, pour As^2.

(4) J'ai admis T = 3500 + 273; le résultat obtenu ne peut être qu'un approximation assez grossière.

(5) Molécules condensées à l'état gazeux.

	Calculé en adoptant $\frac{L+S}{T} = 30$.	L + S mesuré.
	Cal	
AzH^3	7,03	7,68
AzH^2CH^3	8,02	?
$AzH(CH^3)^2$	8,43	»
$Az(CH^3)^3$	8,47	»
$AzH^2C^2H^5$	8,73	»

Chacun des nombres calculés est une moyenne, la valeur 30 adoptée pour le rapport $\frac{L+S}{T}$ étant elle-même une moyenne entre 28 et 32. Lorsqu'on connaîtra pour chacun de ces corps la valeur de $\frac{L+S}{T}$ aussi bien que pour l'ammoniac, l'eau, et quelques autres, on pourra remplacer ces nombres par d'autres plus exacts.

Mais, dès à présent, cette liste suffit pour faire quelques remarques intéressantes.

D'abord, en cherchant dans les Tables thermochimiques, on ne trouve, pour aucune des substances indiquées, un nombre inférieur à celui de cette liste.

Il n'y a d'exception que dans certains cas où l'explication se devine immédiatement. Ainsi pour le soufre, certains polysulfures étudiés par M. Sabatier donnent, pour la fixation du S^2 gazeux : $+ 13^{Cal},5$ et même $+ 12^{Cal}$, alors que mon Tableau donne comme valeur minima de Q : + 21,40. Mais j'ai dit que pour calculer mes nombres j'avais pris uniformément le poids moléculaire le plus simple possible, c'est-à-dire ici S^2. Or, il est certain qu'il faut prendre S^8, et l'on trouverait alors pour S^2 : $+ 5^{Cal},35$ pour valeur minima. Les polysulfures de M. Sabatier ont donc une chaleur de formation bien supérieure à cette limite 5,35.

Pour l'ammoniac, les sels métalliques ammoniacaux les moins stables ont encore une chaleur de formation

voisine de 8^{Cal}, c'est-à-dire supérieure à 7,68, même pour des corps tels que $Al^2Cl^6, 18AzH^3$; $NaCl, 5AzH^3$ et les combinaisons anciennement décrites par M. Troost du type $AzH^4Cl + nAzH^3$, qui donnent cependant pour valeurs de T' des nombres tels que 258°,4; 249°; 245°; 242°, très voisins de T (240°,5).

Pour ces derniers corps, il est visible que nous touchons à la limite et que l'ammoniac y est presque à l'état de liberté. C tend vers zéro, θ également, et l'on aboutit à $\frac{L+S}{T}$, c'est-à-dire à AzH^3 libre.

Il doit en être de même certainement de deux composés KBr^3 et KI^3, étudiés thermiquement par M. Berthelot. Ces corps ne doivent leur existence qu'à une trivalence anormale du potassium et ils sont très instables; leurs colorations sont presque celles du brome et de l'iode libre, et l'on peut considérer que les deux molécules Br^2 et I^2 surajoutées y sont presque à l'état de liberté. Or, M. Berthelot a trouvé pour leurs chaleurs de formation, à partir de Br^2 gaz ou I^2 gaz et de KBr et KI solides :

$$+10,30 \quad \text{et} \quad +13,60;$$

mon Tableau donne

$$+10,08 \quad \text{et} \quad +13,47$$

comme valeur minima de Q; on ne saurait demander de vérification plus frappante.

13° Pour certains corps, la relation que j'ai donnée

$$\frac{Q}{T'} = 30$$

permet de connaître la formule exacte, alors qu'il serait impossible de la déterminer par l'analyse. Tel est le cas des hydrates solides de gaz.

On sait que la plupart des gaz ont la propriété de s'unir avec l'eau pour donner des hydrates solides, ordi-

nairement de stabilité assez faible. Bien souvent on a cherché à les analyser directement, et l'on a trouvé, en général, pour une molécule de gaz, un assez grand nombre de molécules d'eau; malheureusement, ce nombre varie beaucoup non seulement d'un hydrate à un autre, mais d'un auteur à un autre, de sorte que la composition de ces corps reste incertaine.

Ainsi, pour l'hydrate d'anhydride sulfureux : de la Rive, en 1828, avait donné $SO^2 + 14 H^2O$; Isidore Pierre, en 1848, 9 ou 11 H^2O, Schœnfeld 15 H^2O; plus récemment, M. Roozeboom a obtenu 9,8, ou 7 H^2O. Tous ces savants opéraient en desséchant à froid les cristaux. Enfin, M. Villard a obtenu 6 H^2O en préparant l'hydrate en présence d'un excès d'anhydride sulfureux liquide.

J'ai moi-même décrit l'hydrate d'hydrogène sulfuré d'abord avec 12 H^2O, puis 7 H^2O; et M. Villard a proposé ensuite 6 H^2O.

La cause de ces incertitudes est facile à comprendre :

A part certains cas particuliers, comme $HCl + 2 H^2O$, pour lesquels la composition de l'eau mère ne diffère pas sensiblement de celle des cristaux, il arrive généralement que l'eau mère est beaucoup plus pauvre en gaz que les cristaux. Ainsi, pour l'hydrate de chlore, vers $+ 9°$ C. l'eau mère contient quarante fois moins de chlore que l'hydrate solide. Dès lors, si les cristaux se sont formés au sein de l'eau, il arrive toujours qu'ils en retiennent un peu et restent humides; on doit donc trouver un nombre de molécules d'eau trop élevé. Il est d'ailleurs impossible de les bien dessécher, soit avec du papier poreux, soit au moyen d'un centrifugeur, car leur tension de dissociation est habituellement assez grande même vers 0°, et, pendant cette opération, il y a perte de gaz et mise en liberté d'une nouvelle dose d'eau.

En sens inverse, si l'on cherche à opérer sous pression ou bien en maintenant longtemps les cristaux formés dans

le gaz liquéfié, ils peuvent rester imprégnés de ce gaz liquéfié et le retenir dans leurs lamelles. On trouve alors un nombre de molécules d'eau trop faible.

Dans la formule

$$\frac{Q}{T'} = 30 \qquad \text{ou} \qquad Q = 30\,T'$$

on connaît généralement T' par une mesure directe de la température qui correspond à une pression de 760^{mm}.

D'autre part, on peut connaître Q', chaleur de formation comptée à partir de la molécule gazeuse et de l'eau *liquide*, soit par une détermination directe, soit par le calcul, au moyen de la formule de Clapeyron appliquée à la courbe de dissociation.

Or Q' est toujours plus grand que Q qui exprime la chaleur de formation comptée à partir de la molécule gazeuse et de l'eau *solide;* et Q' diffère de Q exactement et uniquement par la chaleur de solidification des n molécules d'eau combinées à la molécule gazeuse.

Enfin la chaleur de solidification d'*une* molécule d'eau liquide est de 1430^{cal}.

On a donc

$$Q' = Q + n \times 1430$$

d'où

$$(a) \qquad n = \frac{Q' - Q}{1430} = \frac{Q' - 30T'}{1430}.$$

Dans le cas où la mesure directe de T' ne serait pas possible, par exemple pour les hydrates de CO^2, de CH^4, etc., parce que T' est inférieur à 273° abs., on peut encore l'obtenir au moyen de la formule de Clapeyron

$$Q' = 0,002 \,\text{Log}\, \frac{P}{760}\, \frac{t \times T'}{t - T'},$$

Q' étant connu, et P étant une des tensions de la courbe mesurée à une température t supérieure à 273° abs.

On transporte alors cette valeur de T′ dans la formule (a).

On peut encore faire le raisonnement suivant :

$$Q = L + S + C$$

et

$$\frac{C}{1000} = \frac{\theta}{D} = \frac{T' - T}{D},$$

T étant la température d'ébullition du gaz sous la pression de 760^{mm}, et D l'équivalent thermique de la dissociation (en moyenne $33^{\circ},33$).

On aura donc :

$$Q' = L + S + n \times 1430 + \frac{T' - T}{D} \times 1000;$$

Q′ est déduit, comme précédemment, des courbes de dissociation, ou bien d'une mesure directe.

T′ est obtenu par les mêmes courbes, ou bien calculé comme plus haut.

T est généralement connu, ou bien peut être calculé par les tensions de vapeurs ; quant au terme (L + S), chaleur de solidification de la molécule gazeuse, on peut quelquefois le mesurer directement. Dans ce cas, on a alors avec plus de sécurité, par cette seconde méthode de calcul, la valeur de n, parce que l'incertitude de $\frac{1}{15}$ de ma relation générale n'affecte plus que le terme D, et par suite $\frac{T' - T}{D}$ qui a moins d'importance que Q. On peut même remarquer que D est alors très exactement connu, car pour chaque corps la valeur (un peu variable d'un corps à un autre) de l'équivalent thermique de la dissociation et de la vaporisation paraît être constante.

Dans tous les cas même le premier mode de calcul, malgré l'incertitude de $\frac{1}{15}$ qui affecte Q, est ordinairement suffisant.

J'appliquerai cette règle successivement à tous les hydrates de gaz qui ont été étudiées ; pour l'hydrate de chlore, que j'ai plus spécialement examiné, j'emploierai

successivement les deux méthodes ; pour les autres la première seulement.

Hydrate de chlore (première méthode).

$$n = \frac{Q' - 30\,T'}{1430}.$$

J'ai mesuré avec soin Q′ par des expériences directes de décomposition (¹), et j'ai montré que les calculs basés sur les courbes de dissociation donnent un résultat qui concorde tout à fait avec celui de ces expériences. La moyenne est 18360^cal pour Cl^2.

La température T′ a été mesurée avec beaucoup de soins par M. Roozeboom. C'est +9°,6 C., soit 282°,6 abs. On a donc

$$Q = 30 \times 282,6 = 8478,$$

et par suite

$$n = \frac{18380 - 8478}{1430} = 6,91.$$

(Seconde méthode).

$$Q' = L + S + n \times 1430 + \frac{T' - T}{D} \times 1000.$$

On a toujours

$$Q' = 18360,$$
$$T' = 282°,6.$$

J'ai donné pour T : 238°,4.

Et j'ai montré précédemment que l'on devrait admettre

$$D = 33,25 \qquad \text{et} \qquad L + S = 7170.$$

On aura donc

$$18360 = 7170 + n \times 1430 + \frac{282,6 - 238,4}{33,25} \times 1000,$$

d'où

$$n = 6,90.$$

Les deux valeurs, 6,91 et 6,90, sont aussi concordantes

(¹) *Comptes rendus,* t. CXXXIII, 1901, p. 1304.

qu'on peut le désirer, et leur différence donne une idée de la confiance que l'on peut avoir en employant uniquement la première méthode. La conclusion est que l'hydrate de chlore a pour formule

$$Cl^2 + 7H^2O.$$

En fait elle était très incertaine jusqu'ici.

Faraday, en opérant par dessiccation de l'hydrate à basse température dans du papier poreux, avait donné de nombreuses analyses dont la moyenne correspondait à

$$Cl^2 + 11H^2O.$$

Il avait proposé $10H^2O$, et c'est ce nombre que citent encore beaucoup d'auteurs.

M. Roozeboom a publié plusieurs analyses donnant de 28,1 à 31,9 pour 100 de chlore; le nombre le plus élevé, 31,9, correspond à $Cl^2 + 8,35H^2O$. Il avait admis, mais sans preuve, $8H^2O$.

Cependant M. Villard, généralisant une règle que lui suggéra l'étude des hydrates:

$$CO^2 + 6H^2O, \quad Az^2O + 6H^2O, \quad C^2H^2 + 6H^2O,$$

admet que tous ces hydrates de gaz ont la même formule générale $M + 6H^2O$, et qu'il doit en être de même pour l'hydrate du chlore. Mais il n'a pas fait d'expériences, et il m'avait toujours paru difficile d'admettre que M. Roozeboom ait pu laisser encore dans son hydrate plus de 2^{mol} d'eau à l'état de liberté.

Hydrate d'anhydride carbonique.

Wroblewski et M. Villard ont donné six valeurs des tensions de dissociation. En les combinant deux à deux, on en déduit, par la formule de Clapeyron, la valeur

moyenne

$$Q' = 16^{Cal},16 \text{ [1]}.$$

D'autre part, ce nombre 16,16 permet de calculer

$$T' = -21°,2 \text{ C.}, \quad \text{soit} \quad 251°,8,$$

donc

$$n = \frac{16,160 - 7,554}{1430} = 6,02.$$

L'hydrate est donc bien : $CO^2 + 6H^2O$, ainsi que M. Villard l'a d'ailleurs vérifié directement.

Hydrate de formène.

M. Villard a donné 11 mesures de tensions. Les trois dernières (qui correspondent aux températures les plus élevées) ne paraissent pas très exactes, car les nombres qu'elles fournissent par la formule de Clapeyron sont manifestement trop élevés (+17,3, +19,3, +20,3). J'ai dû les écarter et calculer seulement Q' en combinant la tension mesurée à 0° avec les sept autres points; ces sept résultats sont assez concordants : de $15^{Cal},7$ à 17^{Cal}, moyenne $16^{Cal},35$. On en déduit, par la première méthode,

$$T' = -29° \text{ C.} = 244°, \quad \text{et} \quad n = 6,31.$$

L'hydrate a donc, très probablement du moins, la formule

$$CH^4 + 6\,H^2O.$$

Il n'y a point de vérification directe.

Hydrate d'acétylène.

Les trois premières tensions données par M. Villard fourniraient +16,8, +15,70 et +15,97, nombres réelle-

---

(1) M. Villard a trouvé directement de 14,84 à 15,05 dans 4 expériences, mais ces nombres ne peuvent être considérés que comme donnant une valeur moyenne approchée, vérifiant d'ailleurs sensiblement le résultat précédent, étant donnée la très grande difficulté des expériences.

ment très voisins, et dont la moyenne serait $+15^{Cal},92$. Les deux nombres correspondant aux températures les plus élevées fourniraient pour Q′ des valeurs peu vraisemblables (de 19^{Cal} à 20^{Cal}) et qu'on doit écarter. D'ailleurs M. Villard a trouvé directement $+15^{Cal},40$.

J'adopterai donc $+15^{o},92$. On a alors :

$$T' = -15^{\circ},4 \text{ C.} = 257^{\circ},6 \text{ abs.} \qquad \text{et} \qquad n = 5,73$$

Il est probable que l'on doit admettre encore :

$$C^2H^2 + 6H^2O.$$

M. Villard avait trouvé directement 5,95 et 5,92.

Hydrate de protoxyde d'azote.

Là encore, les trois températures les plus élevées doivent être écartées, pour la même raison que précédemment. Il reste 9 points de la courbe donnée par M. Villard. Ces 9 points fournissent 9 résultats assez concordants (de 15,27 à 17,23). La moyenne serait : Q′ = 16,29 (¹).

On en déduit :

$$T' = -19^{\circ},3 \text{ C.} = 253^{\circ},7 \qquad \text{et} \qquad n = 6,06$$

C'est encore un hydrate $Az^2O + 6H^2O$, et M. Villard a vérifié directement cette composition (²).

Hydrate d'éthylène.

Les six tensions données par M. Villard conduisent à des valeurs très peu constantes (de 17,08 à 23,88). Mais, là encore, ce sont les tensions obtenues aux tempé-

---

(¹) M. Villard a trouvé directement 15,04 dans une seule expérience. Même observation et mêmes réserves que pour CO^2.

(²) On remarquera que l'analogie entre CO^2 et Az^2O se poursuit ici. La chaleur de formation de l'hydrate, la composition de cet hydrate, la température T′ sont identiques ou presque identiques pour les deux gaz. On sait que le poids moléculaire, le point critique, la solubilité, et jusqu'à un certain point l'allure chimique, sont presque les mêmes.

ratures les plus élevées (+ 15° et + 17°) qui fournissent les valeurs les plus élevées et les plus invraisemblables (de 20 à 23,88). Les quatre autres points de la courbe (de 0° à + 12°) ne présentent qu'un écart de $2^{Cal},5$ pour Q'. La moyenne serait $18^{Cal},34$ (1).

En adoptant ce dernier nombre, on aurait

$$T' = -13°,4\ C. = 259°,6\ \text{abs.} \qquad \text{et} \qquad n = 7,37,$$

Malgré le peu de concordance des résultats qui servent de base au calcul, il paraît ici impossible d'admettre $C^2H^4 + 6\,H^2O$, car le plus petit nombre calculé pour Q est + 17,8, qui diffère de la moyenne adoptée, 18,34, de $1^{Cal},26$ seulement, alors que, pour expliquer l'écart $7,37 - 6 = 1,37$, il faudrait $1,43 \times 1,37 = 1^{Cal},96$.

Il me paraît donc probable que cet hydrate a pour formule

$$C^2H^4 + 7\,H^2O.$$

D'ailleurs M. Villard en a tenté plusieurs fois l'analyse directe, et il a trouvé des nombres, peu concordants il est vrai, de 6,5 à 7,7 H^2O, mais toujours notablement supérieurs à 6 H^2O.

Hydrate d'éthane.

M. Villard n'a pas donné de mesure directe de Q'. Mais il a mesuré six tensions. Leurs combinaisons deux à deux, de toutes les manières possibles, donnent 15 résultats assez concordants, dont la moyenne est $17^{Cal},71$.

D'après ce nombre, on aurait :

$$T' = -15°,8\ C. = 257°,2 \qquad \text{et} \qquad n = 6,99.$$

Il paraît impossible d'admettre une autre formule que

$$C^2H^6 + 7\,H^2O.$$

---

(1) M. Villard a trouvé directement + $15^{Cal},40$.

Hydrate d'hydrogène phosphoré.

MM. Cailletet et Bordet (1) ont déterminé 9 tensions de dissociation. En combinant deux à deux ces nombres, on obtient comme moyenne

$$Q' = +16^{Cal},44,$$

ce qui donnerait

$$T' = -6°,4 \text{ C.} = 266°,6 \text{ abs.} \quad \text{et} \quad n = 5,90.$$

C'est un hydrate à $6 H^2O$.

Hydrate d'hydrogène sulfuré.

On ne connaît aucune détermination directe que Q'; mais on a deux courbes de dissociation. La première, que j'ai donnée en 1882 (2), conduit à

$$Q' = +16^{Cal},03$$

par combinaison deux à deux de tous les nombres successifs.

La seconde courbe a été publiée peu de temps après par MM. Cailletet et Bordet (3); elle fournirait :

$$Q' = +16^{Cal},68.$$

La moyenne générale de tous les nombres obtenus serait $+16^{Cal},34$.

La valeur de T' a été mesurée directement et trouvée égale à $+0°,35$ C., soit $273°,35$ abs.

D'où l'on déduit :

$$n = 5,69.$$

Il paraît probable que c'est la formule $H^2S + 6 H^2O$ que l'on doit adopter. En fait, j'avais trouvé d'abord

(1) *Comptes Rendus*, t. XCV, p. 59.
(2) *Comptes Rendus*, t. XCIV, p. 967.
(3) *Comptes Rendus*, t. XCV, p. 60.

$H^2S + 12H^2O$, et plus tard, avec M. Villard,

$$H^2S + 7H^2O;$$

l'hydrate, même dans ce dernier cas, était encore un peu humide.

Hydrate d'hydrogène sélénié.

Nous avons donné récemment ([1]), M. Fonzes-Diacon et moi, la courbe des tensions de dissociation. Par combinaison deux à deux, de toutes les manières possibles, des résultats obtenus, on obtient 24 nombres assez concordants, dont la moyenne donnerait

$$Q' = +16^{Cal},82.$$

La valeur de T', mesurée directement, est + 8° C., soit 281° abs.

Donc

$$n = 5,87.$$

C'est encore un hydrate à 6 H^2O.

Hydrate d'argon.

Nous n'avons malheureusement que des données très incomplètes et peu précises sur cet hydrate qui est la seule combinaison cristallisée de l'argon. Il a été signalé par M. Villard ([2]) avec ce seul renseignement, qu'il aurait *vers* 0° C. une tension de dissociation *voisine* de 105^{atm}, et que cette tension devient 210^{atm} à + 8° C.

En acceptant provisoirement ces données, on trouve :

$$Q' = +13^{Cal},30,$$

ce qui permet de calculer

$$T' = -43°,8 \text{ C. ou } 229°,2 \text{ abs.} \quad \text{et} \quad n = 4,50.$$

([1]) *Comptes Rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 229.
([2]) *Comptes Rendus*. t. CXXIII, p. 377.

Mais, en raison de l'incertitude des données expérimentales, on ne peut accepter cette formule

$$Ar + 4\,H^2O \text{ ou } 5\,H^2O,$$

qu'avec beaucoup de réserves.

Hydrate d'anhydride sulfureux.

M. Roozeboom [1] a déterminé très soigneusement les tensions de dissociation de cet hydrate. J'ai relevé tous les nombres publiés par ce savant de $0°$ à $+10°$ C., et je les ai comparés avec la tension mesurée à $0°$. La moyenne des sept résultats très concordants (de 19^{Cal} à 21^{Cal}) obtenus ainsi donne

$$Q' = +19^{Cal},83.$$

La valeur de T' est exactement connue. $T' = +7°$ C., soit $280°$ abs.

D'où l'on déduit

$$n = 8,06.$$

Ce résultat est particulièrement intéressant parce qu'il se rapproche beaucoup d'un assez grand nombre d'autres déterminations directes d'Isidore Pierre et de M. Roozeboom. Il paraît d'ailleurs difficile d'admettre que, dans ce cas particulier, des cristaux bien égouttés à froid puissent retenir beaucoup d'eau interposée, attendu que les eaux mères ont une composition peu différente de celle des cristaux eux-mêmes, en raison de la grande solubilité du gaz. L'erreur provenant des eaux mères retenues doit donc être beaucoup moins grave que dans le cas du chlore ou des gaz peu solubles.

Quant aux dernières analyses données par M. Roozeboom et par M. Villard, et qui ont conduit à $7\,H^2O$, et même à $6\,H^2O$, elles ont été faites en saturant les cristaux par un courant d'anhydride sulfureux froid, et même en les immergeant dans un bain de ce gaz liquéfié, circon-

---

(1) *Recherches sur quelques hydrates de gaz* (*Recueil Trav. Chim. des Pays-Bas,* t. III, p. 29).

stances dans lesquelles il me paraît vraisemblable qu'un peu d'anhydride sulfureux ait été retenu ou dissous.

Je crois donc qu'il faut admettre définitivement

$$SO^2 + 8H^2O.$$

Hydrate de fluorure d'éthyle.

D'après les tensions obtenues par M. Villard ([1]), j'ai pu faire 21 calculs dont la moyenne donne

$$Q' = 20^{Cal},12.$$

On a d'ailleurs $T' = 276,7$.

D'où

$$n = 8,27.$$

La formule probable est donc $C^2H^5F + 8H^2O$.

Hydrate de chlorure de méthyle.

En 1888, j'ai étudié ([2]), en collaboration avec M. Villard, la dissociation et la composition de cet hydrate. Nos analyses nous donnaient $CH^3Cl + 9H^2O$. Il me paraît que cette formule ne doit pas être très éloignée de la réalité, car nous avions pris de grandes précautions pour éliminer l'eau en excès. Cependant, comme il s'agit ici d'un gaz peu soluble, les moindres traces d'eau peuvent avoir une influence. Plus récemment, en 1896 ([3]), M. Villard est arrivé à $CH^3Cl + 6H^2O$ en employant le même procédé que pour l'hydrate d'anhydride sulfureux, c'est-à-dire en laissant l'hydrate en présence de chlorure de méthyle liquide, ce qui me paraît exposer à une erreur en sens inverse.

J'ai calculé Q' en employant les nombres que nous avons

([1]) Je ne donne pas les calculs relatifs à l'hydrate de fluorure de méthyle dont la courbe est tout à fait irrégulière.

([2]) *Comptes Rendus*, t CVI, p. 1357.

([3]) Thèse Doctorat ès Sciences. Paris, 1896, p. 92.

publiés en 1888 et combinant toutes les valeurs obtenues avec celle trouvée pour 0°. On a ainsi dix-huit résultats, dont seize sont très concordants (de $18^{Cal},06$ à $19^{Cal},30$); les deux autres : 16,48 et 21,00 ont pour moyenne 18,74. La moyenne générale donne

$$Q' = +18^{Cal},83.$$

En mesurant T' directement, nous avons trouvé + 7°,5 C., soit 280°,5 abs. D'où l'on déduit

$$n = 7,28.$$

Il me paraît très probable que la véritable formule est

$$CH^3Cl + 7H^2O.$$

Hydrate de brome.

M. Roozeboom [1] a déterminé directement la formule

$$Br^2 + 10H^2O.$$

Il a aussi mesuré les tensions; mais je crois qu'il est impossible d'en rien conclure à cause de l'état physique du brome en excès qui est liquide à la température des expériences. On a alors quatre phases : brome, eau, cristaux et vapeurs, et deux constituants : eau et brome. Le système n'est plus univariant comme dans le cas des hydrates de gaz précédents, mais invariant, et il n'y a plus de tension fixe de dissociation à une température déterminée. Il redeviendrait cependant univariant si le brome en excès restait en entier dissous dans l'eau ou à l'état de vapeur, ou bien si les cristaux disparaissaient, mais il n'est pas possible de savoir dans quelles conditions chaque expérience a été faite.

Les seuls faits que l'on puisse retenir de l'étude de M. Roozeboom sont que cet hydrate a une stabilité relativement assez grande, et que sa formule, $Br^2 + 10H^2O$, s'écarte notablement des précédentes.

(1) *Recueil des Trav. chim. des Pays-Bas*, t. III, p. 73.

Hydrates sulfhydrés.

J'ai fait connaître, en 1882 ([1]), toute une série d'hydrates, de composition plus compliquée, qui sont formés par l'eau, l'hydrogène sulfuré (ou sélénié) et un composé organique chloré, bromé ou iodé assez volatil analogue aux éthers simples de la série grasse.

On doit sans doute rapprocher de ces corps la combinaison que Woehler a obtenue il y a longtemps avec l'alcool aqueux et l'hydrogène sulfuré ([2]), les cristaux formés par l'eau, l'hydrogène sulfuré et le sulfure de carbone, signalés par Schutzenberger ([3]).

Plus récemment, MM. Cailletet et Bordet ont indiqué ([4]) que l'hydrogène phosphoré et l'anhydride carbonique mélangés et comprimés avec de l'eau donnent un hydrate cristallisé plus stable que les hydrates simples d'hydrogène phosphoré et d'anhydride carbonique; enfin, en 1897, j'ai publié ([5]), en collaboration avec M. S. Thomas, des observations analogues sur des hydrates doubles dans lesquels l'hydrogène sulfuré peut être remplacé par l'acétylène et d'autres gaz, l'autre corps étant toujours un dérivé organique halogéné, comme dans les hydrates sulfhydrés.

L'idée la plus naturelle qui vient à l'esprit est que tous ces corps sont des combinaisons formées par deux hydrates simples unis entre eux

$$(M + m H^2O) + 2(H^2S + m' H^2O);$$

l'union des deux hydrates simples dégage une certaine quantité de chaleur c' qui a pour effet, d'après les considérations qui précèdent, d'augmenter la valeur de T'. Aussi les hydrates sulfhydrés peuvent-ils se conserver jusqu'à la température ordinaire sous la pression atmosphérique.

([1]) Thèse Doctorat ès sciences. Paris, 1882. *Annales de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXVIII, p. 5.

([2]) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXXIII, p. 125.

([3]) *Bull. soc. chim.*, t. XXV, 1876, p. 146.

([4]) *Comptes rendus*, t. XCV, p. 61.

([5]) *Comptes rendus*, t. CXXV, p. 109.

Dans l'étude que j'en avais faite il y a vingt ans, j'avais déterminé les tensions de dissociation d'un très grand nombre d'hydrates sulfhydrés. Ils constituent en réalité des systèmes univariants, et par conséquent à tension de dissociation fixe pour une température déterminée, car ils donnent quatre phases (cristaux, composé halogéné, eau et vapeur) et trois constituants. Aussi peut-on raisonner ici comme dans le cas des hydrates de gaz.

J'avais mesuré aussi directement la chaleur de formation de deux d'entre eux, en particulier celle de l'hydrate sulfhydré du chloroforme [$+ 47^{Cal}$ à partir de $2H^2S$ gaz, de $CHCl^3$ liq. et de $(m + 2m')H^2O$ liq.].

D'après mes anciennes expériences, $(m + 2m')$ serait uniformément égal à 23 pour toutes ces combinaisons, par exemple $CHCl^3 + 2H^2S + 23H^2O$, mais il est probable qu'ici encore quelques traces d'eaux mères retenues par les cristaux ont dû exagérer un peu le nombre de molécules d'eau.

L'application à ce cas particulier de la règle générale que j'ai donnée va nous permettre de connaître exactement la composition de ces hydrates mixtes.

J'ai dit que j'avais trouvé directement, pour l'hydrate sulfhydré de chloroforme, une chaleur de formation de 47^{Cal}, pour $2H^2S$, soit

$$Q' = + 23^{Cal},50 \text{ pour } H^2S.$$

J'ai calculé, pour le même corps, cette valeur de Q', au moyen des tensions observées, en ayant soin d'en retrancher préalablement la tension maxima du chloroforme. J'ai trouvé ainsi

$$Q' = + 24^{Cal},27 \text{ pour } H^2S.$$

La moyenne serait $+ 23^{Cal},89$.

D'autre part, la tension atteint 760^m à $+ 17°$ C.

$$T' = 290° \text{ absolus.}$$

On aura donc

$$23,89 = 290 \times 30 + n \times 1,43 + \tfrac{1}{2}S,$$

$\frac{1}{2}S$ représentant ici la chaleur de solidification de la demi-molécule de chloroforme qui est associée à H^2S et à nH^2O.

On ne connaît pas S, il est vrai, mais on peut le calculer de la manière suivante :

La courbe des tensions de vapeur du chloroforme (donnée par Regnault) fournit vers 60° C., soit 333° abs. (point d'ébullition) la valeur 7376^{cal} pour la chaleur de vaporisation moléculaire L.

D'autre part, on a

$$L + S = 30 \times 333 = 9990,$$
$$S + 7376 = 9990,$$
$$S = 2620^{cal}.$$

On peut donc poser

$$23,89 = 290 \times 30 + n \times 1,43 + 0,5 \times 2,62;$$

d'où

$$n = 9,70.$$

Ce nombre se rapporte à H^2S. Pour la molécule entière (contenant $2H^2S$) de l'hydrate sulfhydré de chloroforme, on aurait

$$2n = m + 2m' = 2 \times 9,70 = 19,40,$$

c'est-à-dire un nombre compris entre 19 et $20H^2O$.

Pour avoir une idée du degré de confiance que l'on peut avoir dans ce résultat, il faut remarquer que si l'on part du nombre expérimental $Q' = 47^{Cal}$, on trouve $2n = 18,86$, soit sensiblement $2n = 19$. Si l'on calcule, au moyen du nombre déduit de la courbe de dissociation, $\frac{Q'}{2} = 24,27$, on obtient $2n = 19,94$, soit à peu près $2n = 20$.

Et comme j'ai montré plus haut que l'hydrate simple d'hydrogène sulfuré a pour formule $H^2S + 6H^2O$, celle de l'hydrate sulfhydré de chloroforme doit être écrite

$$CHCl^3 + 2H^2S + 19 \text{ ou } 20H^2O$$

ou, en développant,

$$(CHCl^3 + 7H^2O) + 2(H^2S + 6H^2O)$$

ou

$$(CHCl^3 + 8H^2O) + 2(H^2S + 6H^2O).$$

On peut conclure de là :

1° Que le chloroforme lui-même doit se combiner à l'eau pour donner un hydrate cristallisé à 7 ou 8 H^2O. En fait, MM. Chancel et Parmentier ont décrit un corps du genre auquel ils ont attribué la formule $CHCl^3 + 9H^2O$; il retenait sans doute, comme dans tous les cas analogues, un petit excès d'eaux mères.

2° Que les analyses que j'ai publiées en 1882 attribuaient aux hydrates sulfhydrés 23 H^2O, c'est-à-dire 3^{mol} ou 4^{mol} d'eau en trop, toujours pour la même raison (eaux mères retenues par les cristaux), soit pour chaque hydrate simple 1^{mol} d'eau en excès comme il est arrivé pour tous les cas analogues.

3° Que, puisque j'ai trouvé, en 1882, cette composition uniforme

$$M + 2H^2S + 23H^2O$$

à tous les hydrates sulfhydrés étudiés, il est infiniment probable qu'ils doivent tous avoir pour composition

$$M + 2H^2S + 19H^2O \quad \text{ou} \quad 20H^2O,$$

soit

$$(M + 7H^2O \text{ ou } 8H^2O) + 2(H^2S + 6H^2O).$$

4° Que l'on doit prévoir l'existence d'hydrates simples à $7H^2O$, $8H^2O$ ou peut-être $9H^2O$ pour les trente dérivés organiques halogénés dont j'ai étudié les hydrates sulfhydrés. D'ailleurs ce que j'ai dit plus haut de l'hydrate simple du chlorure de méthyle (lequel donne précisément un hydrate sulfhydré), et de sa composition $CH^3Cl + 7H^2O$, confirme pleinement cette manière de voir.

Dressons maintenant un Tableau récapitulatif des propriétés principales de tous les hydrates simples étudiés jusqu'ici :

	T.		T′.		Q.	Q′.	Formule calculée.	Formule probable.
					Cal	Cal		
Ar......	−187°	ou 86° abs.	−43°,8	ou 229°,2	13,30	6,87	Ar + 4,5 H^2O	4 ou 5 H^2O
CH^4.....	−164	109	−29	244	16,35	7,32	CH^4 + 6,3 H^2O	6
CO^2.....	− 78,2	194,8	−21,2	251,8	16,16	7,55	CO^2 + 6 H^2O	6
Az^2O^2...	− 88	185	−19,3	253,7	16,29	7,61	Az^2O + 6 H^2O	6
C^2H^2....	− 85	188	−15,4	257,6	15,92	7,73	C^2H^2 + 5,7 H^2O	6
C^2H^6....	− 85	188	−15,8	257,2	17,71	7,71	C^2H^6 + 7 H^2O	7
C^2H^4....	−104	169	−13,4	259,6	18,34	7,76	C^2H^4 + 7,4 H^2O	7
PH^3.....	− 85	188	− 6,4	266,6	16,44	8,00	PH^3 + 5,9 H^2O	6
H^2S.....	− 62	211	+ 0,35	273,35	16,34	8,20	H^2S + 5,7 H^2O	6
C^2H^5F..	− 32	241	+ 3,7	276,7	20,12	8,30	C^2H^5F + 8,27 H^2O	8
SO^2.....	− 10	263	+ 7	280	19,83	8,40	SO^2 + 8 H^2O	8
CH^3Cl...	− 23	250	+ 7,5	280,5	18,83	8,41	CH^3Cl − 7,2 H^2O	7
H^2Se....	− 42	231	+ 8	281	16,82	8,43	H^2Se + 5,87 H^2O	6
Cl^2......	− 34,6	238,4	+ 9,6	282,6	18,36	8,48	Cl^2 + 6,91 H^2O	7
Br^2......	+ 59	ou 332 abs.	> 0	ou > 273	?	?	Br^2 + 10 H^2O	10 H^2O

Dans cette liste, les divers hydrates étudiés figurent dans l'ordre de stabilité croissante. Cet ordre est d'ailleurs *à peu près* le même que celui de la volatilité décroissante des gaz anhydres.

Dans la moitié des cas, la formule trouvée ou probable est en effet à $6H^2O$, comme M. Villard a proposé de l'admettre pour tous, mais cela n'arrive que dans la moitié des cas : dans les autres on trouve $7H^2O$, $8H^2O$ ou $10H^2O$: la règle de M. Villard n'est donc pas générale.

Il semble en outre que les hydrates les plus stables contiennent un plus grand nombre de molécules d'eau que ceux qui sont les plus instables, bien qu'il y ait à cet égard certaines irrégularités qui laissent quelques doutes.

La différence qui existe entre le point de décomposition (T') de l'hydrate simple, et le point d'ébullition (T) du gaz anhydre, toujours sous la pression atmosphérique, est toujours de même signe ($T' > T$), mais varie beaucoup et diminue à mesure que le gaz devient de plus en plus facilement liquéfiable. Elle est de 143°,2 pour l'argon, et de 17° seulement pour SO^2, de sorte que le point de décomposition varie peu, de −43°,8 pour l'argon à +9°,6 pour le chlore.

S'il en est ainsi, on doit en conclure que les gaz les plus volatils, tels que l'azote, l'oxygène, l'hydrogène, l'hélium, doivent s'hydrater aussi et donner des hydrates cristallisés d'une stabilité comparable à celle de l'hydrate d'argon. En fait M. Villard a signalé l'existence de ces combinaisons pour l'azote et l'oxygène [1].

On doit en conclure aussi, puisque les points de décomposition T' sont voisins, et que la composition des hydrates varie peu, que leur chaleur de formation à partir de l'eau liquide Q' et surtout à partir de l'eau solide Q doit être presque identique, ainsi qu'on le remarque sur le Tableau

---

[1] *Comptes rendus*, t. CXXIII, p. 377.

précédent. Les valeurs de Q varient seulement de $1^{Cal},16$ en passant du formène au chlore. Il doit en être ainsi, puisque les valeurs de T′ diffèrent seulement de 38°,6 et que l'équivalent thermique de la dissociation est de 33° en moyenne

$$\frac{38,6}{1,16} = 33°,27.$$

Enfin les formules inscrites dans l'avant-dernière colonne de notre Tableau pourraient nous indiquer la valeur probable du quotient $\frac{Q}{T'}$ ou $\frac{L+S}{T} = K$, pour chaque gaz, alors que nous avons été obligés jusqu'ici d'admettre $K = 30$, tout en remarquant que 30 est une moyenne, et que la valeur de K peut varier d'un corps à l'autre de 28 à 32.

Il paraît évident en effet que des nombres tels que 5,7, 5,87, ..., 5,9, ne sont inférieurs à 6 que parce que, pour l'acétylène, l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène sélénié, l'hydrogène phosphoré, la valeur de K est elle-même un peu inférieure à 30. De même pour CH^4, C^2H^4, CH^3Cl, qui donnent respectivement 6,3, 7,4 ou 7,2 H^2O, on doit supposer que K est supérieur à 30.

Prenons comme exemple l'hydrogène sulfuré qui fournit 5,7 H^2O. Il suffirait d'admettre une valeur de K égale à 28,39 pour trouver 6 H^2O exactement. Pour H^2Se qui fournit 5,87 H^2O, il faudrait supposer que $K = 29,42$. Pour C^2H^2 on aurait 28,49 et pour PH^3 29,44. Inversement, pour CH^4, il suffirait d'admettre $K = 31,84$ pour trouver 6 H^2O ; pour C^2H^4, $K = 32,08$ et pour CH^3Cl, $K = 31,44$.

Tous ces nombres restent toujours compris entre les limites extrêmes 28 à 32.

Pour l'argon, il serait plus difficile de se prononcer, la formule obtenue étant $Ar + 4,5\,H^2O$ et les données expé-

rimentales étant fort incertaines (1). Dans tous les cas, les calculs qui précèdent montrent qu'en prenant pour valeur moyenne K = 30, alors que la valeur vraie peut varier de 28 à 32, on a une approximation suffisante pour déterminer si le degré d'hydratation est $5 H^2O$, $6 H^2O$, $7 H^2O$ ou $8 H^2O$, puisque, dans les exemples cités, en admettant, au lieu de 30, l'une ou l'autre des valeurs limites 28 ou 32 (H^2S et C^2H^4) on n'a augmenté ou diminué le nombre des molécules d'eau que de 0,3 ou 0,4. On peut donc en conclure avec certitude notamment que les hydrates de C^2H^6, de C^2H^4, de CH^3Cl, de Cl^2 contiennent non pas 6, mais $7 H^2O$, et que ceux de SO^2 et de C^2H^5F en contiennent 8.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

En résumé, je crois avoir montré qu'il est possible de relier entre elles et de généraliser, en les rendant à la fois plus exactes et plus logiques, les relations partielles proposées depuis un siècle par Dalton, Desprez, Pictet, Trouton, Le Chatelier.

Ces relations indiquaient qu'il existe un rapport constant :

D'une part entre la chaleur de liquéfaction de 1^{mol} gazeuse quelconque et sa température absolue d'ébullition sous la pression atmosphérique ;

D'autre part, entre la chaleur de combinaison de 1^{mol} gazeuse quelconque (pour former un corps solide dissociable en s'unissant avec un autre corps solide), et la température absolue de dissociation du composé sous la pression atmosphérique.

---

(1) M. Villard indique en effet une tension de 105^{atm} *vers* 0°. Si l'on supposait que l'expression *vers* 0° veut dire +0°,5, on trouverait non pas $Q' = 13,30$, mais $Q' = 14,11$. Dès lors $T' = -53°,9$ et $n = 5,27$, et l'on devrait conclure que l'hydrate est à $5 H^2O$.

Il résulte de ce qui précède que les deux énoncés peuvent être réunis en un énoncé unique à condition de considérer toujours les corps dans des états physiques comparables, c'est-à-dire de raisonner dans tous les cas sur la chaleur de solidification de la molécule gazeuse.

Ainsi s'accuse davantage l'assimilation des deux sortes de phénomènes (ébullition et dissociation), pressentie dès l'origine par le génie de Sainte-Claire Deville.

La formule

$$\frac{L+S}{T} = \frac{Q}{T'} = \frac{L+S+C}{T'} = \frac{C}{\theta} = 30,$$

dont les applications sont nombreuses et importantes, s'applique d'une manière satisfaisante à tous les faits connus; et l'énoncé général :

Dans tous les phénomènes réversibles, physiques ou chimiques, où 1^{mol} gazeuse quelconque prend l'état solide, la chaleur dégagée est proportionnelle à la température d'ébullition,

Paraît bien exprimer une réalité.

CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DES DÉRIVÉS CHLORÉS ET BROMÉS DES ÉTHERS MÉTHYLIQUES DE LA PYROCATÉCHINE;

Par M. H. COUSIN,
Docteur ès Sciences, Pharmacien des hôpitaux de Paris,
Sous-chef des travaux pratiques de Chimie générale
à l'École de Pharmacie de Paris.

Dans un travail antérieur [1], j'ai étudié l'action des halogènes sur la pyrocatéchine et décrit plusieurs dérivés nouveaux de ce phénol; depuis, j'ai appliqué les mêmes réactions au gaïacol (éther monométhylique de la pyro-

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7ᵉ série, t. XIII, p. 483 et suivantes.

catéchine, et j'ai pu isoler plusieurs corps nouveaux; de plus, en méthylant certains dérivés substitués, soit de la pyrocatéchine, soit du gaïacol, j'ai obtenu quelques vératrols substitués qui n'avaient pas été décrits jusqu'ici.

J'ai étudié ensuite l'action de l'acide nitrique sur quelques-uns des dérivés chlorés et bromés du gaïacol et du vératrol, ainsi que l'action des halogènes sur les vératrols mononitrés, et, de l'ensemble de ces réactions, j'ai pu tirer des conclusions qui m'ont permis de fixer la formule de constitution des dérivés trihalogénés de la pyrocatéchine et de ses éthers.

Ce travail sera divisé en trois chapitres.

Chapitre I. — Action du chlore et du brome sur le gaïacol; étude de quelques vératrols halogénés nouveaux.

Chapitre II. — Action de l'acide nitrique sur les gaïacols et vératrols trichlorés et tribromés, puis sur les dérivés tétrahalogénés.

Chapitre III. — Action du chlore et du brome sur les vératrols mononitrés.

CHAPITRE I.

ACTION DU CHLORE SUR LE GAÏACOL (1).

L'action du chlore sur le gaïacol n'avait pas été étudiée jusqu'ici; le seul gaïacol chloré connu était le *tétrachlorogaïacol* préparé par M. Brüggemann (2), en traitant par l'acide sulfurique à chaud le vératrol tétrachloré; depuis M. Peratoner et Ortoleva (3), dans l'action du chlorure de sulfuryle sur le gaïacol, ont obtenu un *gaïacol monochloré*, un dérivé *dichloré* et un *trichloré*.

L'action directe du chlore sur une solution chloroformique de gaïacol m'a donné un gaïacol trichloré.

(1) Voir *Comptes rendus*, 1898, t. CXXVII, p. 759.
(2) *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. LIII, p. 250.
(3) *Gazetta chimica italiana*, t. XXVIII, I, p. 222.

Gaïacol trichloré.

Préparation. — 10^g de gaïacol sont dissous dans 50^{cm^3} de chloroforme, et cette solution est traitée par un courant de chlore jusqu'à ce qu'une prise d'essai cristallise après évaporation du dissolvant ; j'arrête alors l'arrivée du chlore, distille le chloroforme et purifie le résidu par cristallisations dans l'alcool, en présence de quelques gouttes d'une solution d'acide sulfureux.

Il faut avoir soin de ménager l'action du chlore, car un excès donne, après distillation du chloroforme, un résidu rouge, huileux, ne cristallisant pas même au bout d'un certain temps.

Propriétés. — Le corps ainsi préparé cristallise en longues aiguilles prismatiques, blanches, d'un éclat soyeux, groupées en étoiles. Il est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme ; il est entraîné par la vapeur d'eau ; les solutions traitées par le perchlorure de fer prennent une belle coloration verte. Le point de fusion est 114°-115°.

Analyses. — Le carbone et l'hydrogène ont été dosés par des combustions faites avec un mélange de chromate de plomb et d'oxyde de cuivre, le chlore sous forme de chlorure d'argent par la méthode à la chaux.

	1.	2.	3.
Substance	$0^g,627$	$0^g,797$	$0^g,543$
CO^2	0,843	»	»
H^2O	0,135	»	»
AgCl	»	1,500	1,014

D'où l'on tire :

	Calculé pour $C^7H^5Cl^3O^2$.	Trouvé. 1.	2.	3.
C....	36,92	36,66	»	»
H....	2,19	2,39	»	»
Cl...	46,81	»	46,53	46,22

Le dérivé décrit est donc un *gaïacol trichloré* ayant pour formule brute $C^7H^5Cl^3O^2$, c'est-à-dire

$$C^6H - \underset{1}{OH} - \underset{2}{OCH^3} - Cl^3.$$

Constitution. — Ce gaïacol trichloré, traité par l'iodure de méthyle et la potasse, donne un vératrol trichloré qui a pour formule de constitution

$$C^6H - \underset{1}{OCH^3} - \underset{2}{OCH^3} - \underset{4}{Cl} - \underset{5}{Cl} - \underset{6}{Cl}.$$

Le gaïacol trichloré ne peut donc avoir qu'une des deux formules suivantes :

I.

C — OH (1)
Cl — C (6) C — OCH³ (2)
Cl — C (5) C — H (3)
C — Cl (4)

II.

C — OH (1)
H — C (6) C — OCH³ (2)
Cl — C (5) C — Cl (3)
C — Cl (4)

Action de l'iodure de méthyle sur le gaïacol trichloré.

Vératrol trichloré. — Les vératrols chlorés connus jusqu'ici sont un vératrol monochloré et un vératrol dichloré, obtenus par MM. Peratoner et Ortoleva, dans l'action du chlorure de sulfuryle sur le vératrol et un dérivé tétrachloré préparé par M. Brüggemann en traitant le vératrol par un courant de chlore.

J'ai pu obtenir un vératrol trichloré en méthylant, soit le gaïacol trichloré décrit ci-dessus, soit une pyrocatéchine trichlorée décrite antérieurement ([1]).

Préparation. — 10^g de gaïacol trichloré en solution alcoolique sont traités par un mélange de 25^{cm^3} d'une solution de potasse alcoolique à $\frac{1}{5}$ et 5^{cm^3} d'iodure de méthyle et chauffés 4 heures au réfrigérant ascendant; l'alcool est ensuite distillé et le résidu purifié par cristallisation dans l'alcool à 90°.

([1]) *Annales de Physique et de Chimie*, t. XIII, 1898, p. 483.

Propriété. — Longues aiguilles, blanches, soyeuses, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, fusibles à 68°-69° : la solution alcoolique traitée par le perchlorure de fer ne donne pas de coloration verte.

Analyse :

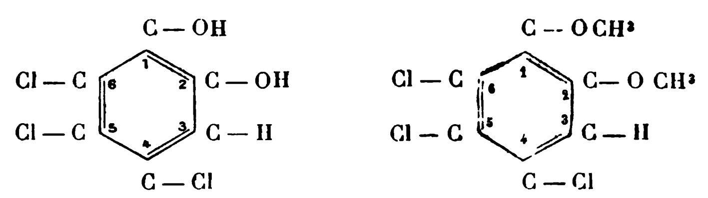
	1.	2.
Substance..........	0,4605	0,677
CO^2................	0,6655	»
H^2O...............	0,1235	»
AgCl...............	»	1,197

d'où l'on tire

	Calculé pour $C^8H^7Cl^3O^2$.	Trouvé. 1.	2.
C...........	39,75	39,41	»
H..........	2,85	2,97	»
Cl...........	44,09	»	43,72

C'est donc bien un vératrol trichloré de formule $C^6H - (OCH^3)^2 - Cl^3$.

Nous verrons plus loin que ce vératrol trichloré et la pyrocatéchine trichlorée dont il dérive ont très vraisemblablement les formules de constitution suivantes :



Pyrocatéchine trichlorée 4-5-6. *Vératrol trichloré* 4-5-6.

ACTION DU BROME SUR LE GAIACOL.

Les gaïacols bromés connus jusqu'ici sont :

1° Un *gaïacol monobromé* obtenu par Hoffmann-La Roche [1] dans l'action du brome sur le gaïacol, dérivé monobromé de formule $C^6H^3 - \underset{1}{OH} - \underset{2}{OCH^3} - \underset{4}{Br}$.

---

[1] ... *...ndus,* 1899, 2ᵉ partie, p. 1079.

2° Un *gaïacol tribromé* $C^6H-OH-OCH^3-Br^3$.

En faisant réagir le brome dans différentes conditions j'ai pu isoler un gaïacol dibromé et un dérivé tétrabromé ([1]).

Gaïacol dibromé,

Préparation. — A une solution d'une molécule, soit $12^g,40$ de gaïacol dans 100^{cm^3} de chloroforme, j'ajoute peu à peu et en refroidissant 4^{at}, soit 32^g de brome dissous dans 50^{cm^3} de chloroforme; au bout de peu de temps le brome est absorbé, le chloroforme est distillé et je purifie le résidu par plusieurs cristallisations dans l'alcool dilué. J'obtiens ainsi un corps cristallisé en aiguilles blanches, soyeuses, formées de prismes aplatis groupés en étoiles; ce dérivé est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Le point de fusion est 94°-95°. La solution aqueuse ou alcoolique traitée par le perchlorure de fer prend une belle coloration verte.

Les analyses ont donné :

	1.	2.	3.
Substance.....	0,699	0,5514	0,6325
CO^2..........	0,748	»	»
H^2O..........	0,147	»	»
AgBr.........	»	0,733	0,837

ce qui donne

	Calculé pour $C^7H^6Br^2O^2$.	Trouvé. 1.	2.	3.
C.........	29,78	29,18	»	»
H.........	2,12	2,34	»	»
Br........	56,73	»	56,58	56,32

([1]) Dans un travail intitulé *Sur l'oxyde du dichlormétoxyquinondibenzoylméthylacétal*, MM. Jackson et Torrey ont décrit accessoirement le gaïacol tétrabromé et le vératrol tribromé. (Voir *American chemical Journal*, t. XX, p. 424 et *Chemisches centralblatt*, 1898, t. II, p. 186.) Les résultats que j'ai obtenus concordent avec ceux de MM. Jackson et Torrey.

Soit la formule d'un *gaïacol dibromé*

$$C^6H^2 — OCH^3 — OH — Br — Br.$$

Traité par l'iodure de méthyle et la potasse, le gaïacol dibromé est transformé en *vératrol dibromé* dont l'aspect et le point de fusion 91° sont identiques avec l'aspect et le point de fusion du composé formé par la méthylation de la pyrocatéchine dibromée α (¹).

Gaïacol tétrabromé.

Préparation. — Je dissous 25g de gaïacol dans 50cm³ d'acide sulfurique concentré, puis après un contact de 24 heures j'ajoute un excès de brome et chauffe quelques heures au bain-marie; il y a dégagement d'acide bromhydrique et au bout de quelque temps la masse se solidifie par le refroidissement : pour purifier je fais cristalliser le résidu plusieurs fois dans l'alcool en présence de noir animal.

Le corps obtenu cristallise en petits prismes allongés en forme de navettes isolés ou groupés en rosettes; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble à chaud, soluble dans l'éther; le point de fusion est 160°.

C'est un *gaaïcol tétrabromé* de formule $C^7H^4Br^4O^2$ ou $C^6 — OCH^3 — OH — Br^4$ ainsi qu'il résulte des analyses suivantes

	1.	2.	3.	4.
Substance.....	0,434	0,484	0,6695	0,708
CO^2...........	0,297	0,343	0,468	»
H^2O..........	0,046	0,049	0,067	»
AgBr.........	»	»	»	1,2075

(¹) *Ann. de Ch. et de Phys.* 7e série, t. XIII, p. 487.

D'où l'on déduit

	Calculé pour $C^7H^4Br^4O^2$.	Trouvé.			
		1.	2.	3.	4.
C.......	19,09	18,66	19,31	19,05	»
H.......	0,90	1,17	1,12	1,11	»
Br......	72,72	»	»	»	72,59

Vératrol tribromé.

On connaît un certain nombre de vératrols bromés :

1° Le *4-bromo vératrol* obtenu par M. Moureu (1) en partant de la 4-vératrylamine par substitution de AzH^2 par Br.

2° Un *vératrol dibromé* obtenu soit par l'action directe du brome sur le vératrol, soit en méthylant la pyrocatéchine dibromée-α ou le gaïacol dibromé décrit ci-dessus.

3° Le *tetrabromovératrol* préparé par M. Brüggemann en traitant le vératrol par le brome en présence d'acide sulfurique. On n'a pas décrit jusqu'ici de vératrol tribromé, et j'ai pu obtenir ce dérivé en méthylant le gaïacol tribromé.

Préparation. — Elle se fait exactement comme celle du vératrol trichloré (*voir* p. 61). Le corps est cristallisé en longues aiguilles prismatiques blanches, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther. Le point de fusion est 84°-86°.

Les analyses mènent à la formule $C^8H^7Br^3O^2$.

	1.	2.
Substance................	0,617	0,731
CO^2......................	0,574	»
H^2O......................	0,110	»
AgBr	»	1,0896

(1) *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 477.

d'où

	Calculé pour $C^8H^7Br^3O^2$	Trouvé. 1.	2.
C.............	25,60	25,41	»
H.............	1,86	1,98	»
Br............	64	»	63,47

Constitution du gaïacol et vératrol tribromé. — Nous verrons plus loin (p. 75) que le vératrol tribromé traité par l'acide nitrique fumant donne un vératrol mononitré tribromé, d'autre part que le 3-nitrovératrol traité par le brome dans certaines conditions donne le même dérivé mononitré tribromé : il en résulte que dans le vératrol tribromé, l'atome d'hydrogène non substitué est en 3 et que ce corps a pour formule de constitution

$$C^6\underset{3}{H} - \underset{1}{OCH^3} - \underset{2}{OCH^3} - \underset{4}{Br} - \underset{5}{Br} - \underset{6}{Br}.$$

Le gaïacol tribromé correspondant aura une des deux formules

$$C^6\underset{3}{H} - \underset{1}{OH} - \underset{2}{OCH^3} - \underset{4}{Br} - \underset{5}{Br} - \underset{6}{Br}$$

ou

$$C^6\underset{3}{H} - \underset{1}{OCH^3} - \underset{2}{OH} - \underset{4}{Br} - \underset{5}{Br} - \underset{6}{Br}.$$

CHAPITRE II.

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR LES GAIACOLS ET VÉRATROLS TRIHALOGÉNÉS ET TÉTRAHALOGÉNÉS.

L'action de l'acide nitrique sur les dérivés halogénés du gaïacol et du vératrol n'a été étudié que dans quelques cas.

C'est ainsi que Meldola et Streatfield [1] ont décrit le *4-bromo-6-nitrogaïacol* et le *6-bromo-4-nitrogaïacol*. Cospari [2] a obtenu un *4-bromo-nitrovératrol*. J'ai dé-

---

[1] *Journal of the Chemical Society*, t. LXXIII, p. 681.
[2] *Gazzetta chimica italiana*, 2e partie, t. XXVI, p. 231.

d'où

	Calculé pour $C^8H^7Br^3O^2$	Trouvé. 1.	2.
C.............	25,60	25,41	»
H.............	1,86	1,98	»
Br............	64	»	63,47

Constitution du gaïacol et vératrol tribromé. — Nous verrons plus loin (p. 75) que le vératrol tribromé traité par l'acide nitrique fumant donne un vératrol mononitré tribromé, d'autre part que le 3-nitrovératrol traité par le brome dans certaines conditions donne le même dérivé mononitré tribromé : il en résulte que dans le vératrol tribromé, l'atome d'hydrogène non substitué est en 3 et que ce corps a pour formule de constitution

$$\underset{3}{C^6H} - \underset{1}{OCH^3} - \underset{2}{OCH^3} - \underset{4}{Br} - \underset{5}{Br} - \underset{6}{Br}.$$

Le gaïacol tribromé correspondant aura une des deux formules

$$\underset{3}{C^6H} - \underset{1}{OH} - \underset{2}{OCH^3} - \underset{4}{Br} - \underset{5}{Br} - \underset{6}{Br}$$

ou

$$\underset{3}{C^6H} - \underset{1}{OCH^3} - \underset{2}{OH} - \underset{4}{Br} - \underset{5}{Br} - \underset{6}{Br}.$$

CHAPITRE II.

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR LES GAIACOLS ET VÉRATROLS TRIHALOGÉNÉS ET TÉTRAHALOGÉNÉS.

L'action de l'acide nitrique sur les dérivés halogénés du gaïacol et du vératrol n'a été étudié que dans quelques cas.

C'est ainsi que Meldola et Streatfield (1) ont décrit le *4-bromo-6-nitrogaïacol* et le *6-bromo-4-nitrogaïacol*. Gaspari (2) a obtenu un *4-bromo-nitrovératrol*. J'ai dé-

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. LXXIII, p. 681.
(2) *Gazetta chimica italiana*, 2e partie, t. XXVI, p. 231.

Les cristaux traités sur un verre de montre par la potasse alcoolique prennent une belle couleur verte passant rapidement au brun.

La composition de ce corps est représentée par la formule $C^{13}H^5Cl^5O^4$, ainsi qu'il résulte des analyses suivantes.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Substance...	0,451	0,431	0,474	0,391	0,4505	0,417
CO^2.........	0,647	0,617	0,671	»	»	»
H^2..........	0,058	0,056	0,061	»	»	»
AgCl........	»	»	»	0,705	0,797	0,739

d'où l'on tire

	Calculé pour $C^{13}H^5Cl^5O^4$	Trouvé. 1.	2.	3.	4.	5.	6.
C....	38,75	39,11	39,02	38,61	»	»	»
H...	1,24	1,43	1,44	1,42	»	»	»
Cl...	44,09	»	»	»	44,57	43,74	43,81

La formule de ce corps est donc $C^{13}H^5Cl^5O^4$.

Combinaison avec la benzine. — Le dérivé décrit ci-dessus est très soluble dans la benzine, surtout à chaud et par refroidissement, il se dépose de gros cristaux rouges prismatiques, isolés ou groupés. La formule de ces cristaux est $2C^{13}H^5Cl^5O^4 + C^6H^6$, ainsi que cela résulte des analyses suivantes :

	1.	2.	3.
Substance.....	0,646	0,447	0,516
CO^2...........	1,026	0,710	»
H^2O...........	0,122	0,086	»
AgCl..........	»	»	0,847

d'où

	Calculé pour $2C^{13}H^5Cl^5O^4+C^6H^6$.	Trouvé. 1.	2.	3.
C...	43,48	43,31	43,32	»
H...	1,81	2,10	2,13	»
Cl...	40,20	»	»	40,57

crit moi-même [1] un *vératrol mononitré monobromé* et un *vératrol mononitré dibromé*.

Pour compléter ces résultats, j'ai étudié l'action de l'acide nitrique sur le gaïacol trichloré, sur le gaïacol tribromé, sur les vératrols correspondants et sur les gaïacols et vératrols tétrachlorés et tétrabromés.

Les produits obtenus étant absolument différents, suivant les corps examinés, nous diviserons cette étude en trois parties :

1° Gaïacol trichloré et gaïacol tribromé;

2° Vératrol trichloré et vératrol tribromé;

3° Gaïacols et vératrols tétrachlorés et tétrabromés.

I. — Action de l'acide nitrique sur le gaiacol trichloré [2].

10^g de gaïacol trichloré sont mélangés à 50^{cm^3} d'acide acétique cristallisable et j'ajoute peu à peu 10^{cm^3} d'acide nitrique ordinaire étendus de 10^{cm^3} d'acide acétique. La solution se colore en rouge, il y a dégagement de vapeurs rutilantes et, au bout de quelque temps, il se dépose une poudre cristalline, rouge vif, que je recueille et qui est desséchée dans le vide. Pour purifier le produit ainsi préparé, je le dissous dans l'éther à chaud, puis la solution éthérée est évaporée spontanément : il se dépose bientôt des petits cristaux aplatis, groupés en masses arrondies ou des petites lames cristallines d'un rouge vif.

Propriétés. — Lames cristallines ou petits prismes d'une belle couleur rouge, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, le chloroforme, surtout à chaud; le point de fusion est difficile à déterminer exactement, car la substance se ramollit avant de fondre; il est compris entre 158°-162°.

---

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, 7e série, t. XIII, p. 504-505.

(2) Voir *Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 53.

Les cristaux traités sur un verre de montre par la potasse alcoolique prennent une belle couleur verte passant rapidement au brun.

La composition de ce corps est représentée par la formule $C^{13}H^5Cl^5O^4$, ainsi qu'il résulte des analyses suivantes.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Substance...	0,451	0,431	0,474	0,391	0,4505	0,417
CO^2.........	0,647	0,617	0,671	»	»	»
H^2..........	0,058	0,056	0,061	»	»	»
AgCl........	»	»	»	0,705	0,797	0,739

d'où l'on tire

	Calculé pour $C^{13}H^5Cl^5O^4$	Trouvé. 1.	2.	3.	4.	5.	6.
C....	38,75	39,11	39,02	38,61	»	»	»
H...	1,24	1,43	1,44	1,42	»	»	»
Cl...	44,09	»	»	»	44,57	43,74	43,81

La formule de ce corps est donc $C^{13}H^5Cl^5O^4$.

Combinaison avec la benzine. — Le dérivé décrit cidessus est très soluble dans la benzine, surtout à chaud et par refroidissement, il se dépose de gros cristaux rouges prismatiques, isolés ou groupés. La formule de ces cristaux est $2C^{13}H^5Cl^5O^4 + C^6H^6$, ainsi que cela résulte des analyses suivantes :

	1.	2.	3.
Substance.....	0,646	0,447	0,516
CO^2...........	1,026	0,710	»
H^2O...........	0,122	0,086	»
AgCl..........	»	»	0,847

d'où

	Calculé pour $2C^{13}H^5Cl^5O^4+C^6H^6$.	Trouvé. 1.	2.	3.
C...	43,48	43,31	43,32	»
H...	1,81	2,10	2,13	»
Cl...	40,20	»	»	40,57

Cette combinaison moléculaire est assez stable, les cristaux abandonnés à eux-mêmes perdent très lentement la benzine et se transforment en une poudre rouge orangé ; à l'étuve à 100°, la benzine est chassée rapidement, mais il y a en même temps volatilisation partielle du corps rouge.

Action des réducteurs sur $C^{13}H^5Cl^5O^4$. — La couleur du corps obtenu ci-dessus, la réaction de la potasse alcoolique m'ont fait penser que ce corps devait être de nature quinonique, et j'ai cherché à préparer le phénol correspondant au moyen des réducteurs, c'est-à-dire par fixation d'hydrogène.

Quant à la solution alcoolique du dérivé rouge, on ajoute une solution d'acide sulfureux dans l'alcool, la liqueur perd bientôt sa teinte rouge et se décolore : par addition d'eau, il se précipite une poudre cristalline blanche qui est desséchée et purifiée par cristallisations dans la benzine. J'obtiens ainsi des prismes incolores, assez volumineux, très altérables, et se colorant rapidement en brun au contact de l'air.

Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, surtout à chaud. Son point de fusion est 165°-167°.

La solution alcoolique traitée par le perchlorure de fer prend une belle coloration verte passant au violet par une trace d'alcali. Oxydé par l'acide nitrique, il redonne le dérivé rouge $C^{13}H^5Cl^5O^4$.

Le dérivé de réduction a pour formule $C^{13}H^7Cl^5O^4$, ainsi qu'il résulte des analyses. Des dosages de chlore ont donné

	1.	2.	3.
Substance.....	0,414	0,573	0,615
Ag Cl	0,733	1,008	1,088

d'où

	Calculé pour $C^{13}H^7Cl^5O^4$.	Trouvé. 1.	2.	3.
Cl....	43,88	43,76	43,48	43,73

Voyons maintenant quelle est la constitution du dérivé obtenu dans l'action de l'acide nitrique sur le gaïacol trichloré.

1° Son mode de formation, rappelant la préparation des orthoquinones tétrahalogénées en partant des pyrocatéchines tétrachlorée et tétrabromée, la propriété qu'il possède de fixer l'hydrogène sous l'influence des réducteurs, font évidemment rentrer ce corps dans la catégorie des quinones.

2° Il contient un groupement méthoxyle OCH^3, car, traité à ébullition par l'acide iodhydrique concentré, il donne de l'iodure de méthyle. J'ai dosé le méthoxyle d'une part dans le dérivé rouge, d'autre part dans la combinaison benzénique, par la méthode de Zeisel, c'est-à-dire traitement par l'acide iodhydrique et transformation de l'iodure de méthyle en iodure d'argent : ces analyses m'ont montré que les deux corps contenaient 1^{mol} de méthoxyle OCH^3.

Dosage de méthoxyle dans le dérivé $C^{13}H^5Cl^5O^4$.

Substance		0,174
AgI		0,107

d'où

		Calculé pour 100.
OCH^3	8,10	7,70

Dosage de méthoxyle dans $2\,C^{13}H^5Cl^5O^4 + C^6H^6$.

Substance		0,205
AgI		0,116

d'où

		Calculé.
OCH^3	7,46	7,02

Nous pouvons donc donner au corps rouge la formule $C^{12}H^2Cl^5O^3 - OCH^3$, éther monométhylique d'une quinone-phénol ayant pour formule $C^{12}H^3Cl^5O^4$.

Le dérivé de réduction, qui a pour formule brute

$C^{13}H^{7}Cl^{5}O^{4}$, peut être mis sous la forme

$$C^{12}H^{4}Cl^{5}O^{3}-OCH^{3},$$

éther méthylique d'un phénol ayant pour formule

$$C^{12}H^{5}Cl^{5}O^{4},$$

c'est-à-dire d'une *bipyrocatéchine pentachlorée.*

Nous voyons donc que les corps obtenus doivent être considérés comme dérivés de la bipyrocatéchine $C^{12}H^{10}O^{4}$ ou, si l'on veut, du diphényle $C^{12}H^{10}=C^{6}H^{5}-C^{6}H^{5}$; de fait, le produit $C^{13}H^{5}Cl^{5}O^{4}$ distillé avec de la poussière de zinc laisse dégager des substances possédant l'odeur de rose caractéristique du diphényle et j'ai pu isoler quelques cristaux ayant l'aspect microscopique du diphényle.

D'après ce qui précède la réaction peut être interprétée de la façon suivante : sous l'influence de l'acide nitrique 2^{mol} de gaïacol trichloré $C^{6}HCl^{3}-OH-OCH^{3}$ s'unissent en perdant, l'une 1^{at} d'hydrogène, l'autre 1^{at} de chlore, et donnent ainsi un dérivé résultant de la soudure de deux noyaux benzéniques. En même temps l'une des molécules de gaïacol trichloré est saponifiée et transformée en pyrocatéchine trichlorée $C^{6}HCl^{3}-OH-OH$, mais l'acide nitrique agissant comme oxydant enlève 2^{at} d'hydrogène : l'un à la molécule OH du gaïacol trichloré non saponifié, l'autre à la molécule qui a perdu son groupement méthoxyle.

Il résulte de là que le corps possède une des deux formules suivantes :

$$\begin{array}{l} C^{6}Cl^{3}\text{——}OH\text{——}O \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^{6}HCl^{2}-OCH^{3}-O \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} C^{6}HCl^{2}-OH-O \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^{6}Cl^{3}-OCH^{3}-O \end{array}$$

Des corps analogues, c'est-à-dire résultant de la soudure de deux noyaux benzéniques, ont du reste déjà été préparés, notamment par Nietzki, dans l'oxydation de

l'éther diméthylique de l'hydrotoluquinone. Sous l'influence des réducteurs la fonction quinone est transformée en fonctions phénoliques et le dérivé $C^{13}H^{7}Cl^{5}O^{4}$ possède l'une des deux formules

$$\underset{1}{OH} - \underset{2}{OH} - C^6Cl^3 - C^6HCl^2 - \underset{2}{OCH^3} - \underset{1}{OH}$$

ou

$$\underset{1}{OH} - \underset{2}{OH} - C^6Cl^2H - C^6Cl^3 - \underset{2}{OCH^3} - \underset{1}{OH}.$$

Action de l'acide nitrique sur le gaïacol tribromé (1).

20g de gaïacol tribromé $C^6HBr^3 - OCH^3 - OH$ sont dissous dans 50cm³ d'alcool absolu à la température du bain-marie, puis cette dissolution est étendue avec 100cm³ d'acide acétique cristallisable : j'ajoute peu à peu à ce mélange 10cm³ d'acide azotique ordinaire dilué avec 20cm³ d'acide acétique ; la liqueur se colore en rouge et il se dépose bientôt une poudre rouge orangé: celle-ci est recueillie, lavée, desséchée et purifiée par cristallisations dans l'acide acétique bouillant. Le dérivé ainsi obtenu se présente sous forme de masses mamelonnées qui, vues au microscope, se montrent formées de lames cristallines aplaties et contournées. La coloration du corps est rouge vif. Il est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool et dans l'éther même à chaud, plus soluble dans l'acide acétique bouillant et surtout dans la benzine et le chloroforme. Le point de fusion est 186° — 188°. C'est un dérivé bromé exempt d'azote et répondant à la formule $C^{12}H^4Br^4O^4$ ainsi qu'il résulte des analyses suivantes :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Substance..	0,463	0,479	0,5825	0,659	0,484	0,657
CO^2........	0,447	0,471	»	»	»	»
H^2O	0,040	0,045	»	»	»	»
Ag Br......	»	»	0,824	0,927	0,683	0,931

(1) Voir *Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 901.

ce qui donne

	Calculé pour $C^{12}H^{4}Br^{4}O^{4}$.	Trouvé. 1.	2.	3.	4.	5.	6.
C...	27,06	26,35	26,72	»	»	»	»
H...	0,75	0,95	1,04	»	»	»	»
Br..	60,15	»	»	60,20	59,94	60,05	60,30

Produit de réduction. — Le corps rouge traité par les réducteurs est réduit et transformé en un produit incolore qui est isolé de la façon suivante :

Le dérivé $C^{12}H^{4}Br^{4}O^{4}$ est trituré avec de l'acide acétique, j'ajoute du bisulfite de soude et ce mélange est chauffé au bain-marie ; la décoloration est rapide et le produit de la réaction est additionné d'eau puis agité avec l'éther, le dissolvant évaporé laisse un résidu qui est purifié par cristallisations dans la benzine bouillante ; il se dépose par le refroidissement des prismes épais incolores, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'éther et la benzine bouillante. Le point de fusion est 170°-172°.

Quand on précipite par l'eau la solution alcoolique de ce corps, il se forme des lamelles cristallisées quadrangulaires nacrées et qu'il est très difficile de recueillir par filtration, car elles obstruent rapidement les pores du filtre.

La solution alcoolique traitée par le perchlorure de fer donne une coloration verte passant au violet par une trace d'alcali. Traité par l'acide nitrique le dérivé blanc redonne le corps rouge. Le corps de réduction a pour formule $C^{12}H^{6}Br^{4}O^{4}$, ainsi qu'il résulte des analyses :

	1.	2.	3.
Substance............	0,569	0,3885	0,359
CO^{2}................	0,554	0,381	»
$H^{2}O$................	0,075	0,051	»
AgBr................	»	»	0,504

ce qui donne

	Calculé pour $C^{12}H^6Br^4O^4$.	Trouvé. 1.	2.	3.
C	26,95	26,53	26,74	»
H	1,12	1,46	1,45	»
Br	59,92	»	»	59,74

Le corps blanc diffère donc du corps rouge par 2 H en plus.

Constitution des dérivés décrits ci-dessus. — Le dérivé rouge, par son mode de formation, par la propriété qu'il possède de fixer, sous l'influence des réducteurs, 2^{at} d'hydrogène, appartient à la classe des quinones.

J'ai vainement essayé de transformer soit le corps blanc soit le corps rouge en pyrocatéchine au moyen de l'amalgame de sodium. Sous l'influence de ce réducteur les pyrocatéchines bromées perdent l'halogène et donnent la pyrocatéchine; dans le cas actuel je n'ai pu effectuer cette réaction. De même ni le corps $C^{12}H^4Br^4O^4$ ni $C^{12}H^6Br^4O^4$ ne m'ont donné l'orthoquinone tétrabromée quand je les ai traités par un excès de brome. Les deux dérivés obtenus ne peuvent être rattachés à la pyrocatéchine. Le corps quinonique ainsi que son produit de réduction distillé avec la poussière de zinc donnent des dérivés possédant l'odeur caractéristique du diphényle $C^{12}H^{10}$. On doit donc les rattacher à ce carbure ou à la *bipyrocatéchine* $C^{12}H^{10}O^4$.

La réaction de l'acide nitrique sur le gaïacol tribromé peut être interprétée de la façon suivante : sous l'influence de l'acide nitrique 2^{mol} de gaïacol tribromé $C^6HBr^3 - OCH^3 - OH$ s'unissent en perdant chacune 1^{at} de brome : en même temps les 2^{mol} de gaïacol sont saponifiées et perdent leurs groupements méthoxyles qui sont remplacés par deux groupements phénoliques OH; mais l'acide nitrique agit alors comme oxydant et

enlève 2 H aux deux oxhydryles OH, ce qui donne une quinone à laquelle on peut donner pour formule

CO ——— OC
H — C   C — OH   HO — C   C — H
Br — C   C ——— C   C — Br
C — Br   C — Br

Le produit de réduction diffère de la quinone par 2H en plus et a pour formule

$$OH - OH - Br^2HC^6 - C^6HBr^2 - OH - OH$$

La réaction dans le cas du gaïacol tribromé se rapproche de celle obtenue avec le gaïacol trichloré, mais n'est pas absolument identique, car le produit obtenu avec le gaïacol bromé ne contient plus de groupement méthoxyle OCH^3.

II. — Action de l'acide nitrique sur le vératrol tribromé et sur le vératrol trichloré (¹).

Après avoir étudié l'action de l'acide nitrique sur les gaïacols trihalogénés, j'ai traité de la même façon le vératrol tribromé et le vératrol trichloré.

Vératrol mononitré tribromé. — L'acide nitrique ordinaire ne réagit pas sur le vératrol tribromé et à la température du bain-marie il n'y a qu'une réaction à peine sensible. Il n'en est pas de même avec l'acide fumant. 20^g de vératrol tribromé sont triturés avec 50^g d'acide nitrique fumant, il y a une réaction vive et la liqueur d'abord colorée en rouge se décolore presque complètement au bout d'un certain temps; j'ajoute alors de l'eau qui précipite un corps huileux qui se solidifie peu à peu : la masse cristalline ainsi obtenue est purifiée par des cris-

(¹) Voir *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 290.

tallisations dans l'alcool à 90° en présence de noir animal.

Propriétés. — Le corps ainsi préparé se présente en fines aiguilles prismatiques, soyeuses, de couleur blanche un peu jaunâtre. Il est complètement insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool chaud d'où il cristallise en partie par le refroidissement, très soluble dans l'éther, moins soluble dans la benzine et dans le chloroforme.

Le point de fusion est 115°-116°. Il ne se colore ni au contact de l'acide nitrique fumant ni au contact de la potasse alcoolique, ni en présence du perchlorure de fer. La recherche de l'azote faite au moyen du sodium montre que c'est un corps azoté.

Les analyses montrent qu'il a pour formule

$$C^8H^6Br^3AzO^4,$$

c'est-à-dire $C^6 - OCH^3 - OCH^3 - AzO^2 - Br^3$; c'est donc un *vératrol mononitré tribromé*.

	1.	2.	3.
Substance....	0,563	0,440	0,418
CO^2..........	0,459	»	»
H^2O.........	0,090	»	»
AgBr........	»	0,5965	0,562

L'azote a été dosé par la méthode de Dumas.

	4.	5.
Substance............	0,439	0,572
VAz..............	$12^{cm^3},3$	15^{cm^3}
Pression..............	760^{mm}	$747^{mm},4$
Température..........	21°	18°

d'où l'on tire

	Calculé pour $C^8H^6Br^3AzO^4$.	Trouvé. 1.	2.	3.	4.	5.
C...	22,85	22,23	»	»	»	»
H...	1,42	1,77	»	»	»	»
Br...	57,17	»	57,70	57,20		
Az..	3,33	»	»	»	3,31	3,57

Constitution. — Nous verrons dans le Chapitre suivant qu'on obtient le même vératrol mononitré tribromé en faisant réagir le brome sur le vératrol nitré - 3; il résulte de là que le groupement AzO^2 occupe la position 3, c'est-à-dire que la formule de constitution du vératrol mononitré tribromé est

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & C - OCH^3 & & \\
Br - C & 6 & 1 & 2 & C - OCH^3 \\
Br - C & 5 & 4 & 3 & C - AzO^2 \\
 & & C - Br & &
\end{array}
$$

Vératrol mononitré trichloré.

L'acide nitrique ordinaire ne réagit sur le vératrol trichloré ni à froid ni à la température du bain-marie; l'acide fumant au contraire donne lieu à une réaction vive. 10^g de vératrol trichloré sont triturés avec 50^g d'acide nitrique fumant; il y a dégagement de vapeurs nitreuses puis au bout de quelque temps la liqueur se décolore. Le produit de la réaction versé dans l'eau laisse précipiter un liquide huileux qui se solidifie au bout de quelque temps. La masse desséchée est traitée d'abord par l'éther, qui laisse comme résidu une poudre de couleur jaune, dont la proportion est très faible et dont l'étude n'a pas été poursuivie. L'éther évaporé laisse un résidu qui est purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool à 80° en présence de noir animal.

Propriétés. — Longues aiguilles, d'un blanc jaune très pâle, soyeuses, ou cristaux prismatiques allongés et aplatis, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool absolu et dans l'éther, moins solubles dans l'alcool dilué. Le point de fusion est 94° — 96°, il ne se colore ni par le perchlorure de fer ni par la potasse alcoolique. C'est un dérivé azoté ainsi que le démontre l'épreuve au sodium. La formule de ce corps est $C^8H^6Cl^3AzO^4$, c'est-à-dire celle

d'un *vératrol mononitré trichloré*

$$C^6 - OCH^3 - OCH^3 - AzO^2 - Cl^3,$$

ce qui résulte des analyses suivantes :

	1.	2.	3.	4.
Substance.....	0,215	0,200	0,305	0,321
CO^2...........	0,260	0,247	»	»
H^2O..........	0,045	0,049	»	»
AgCl..........	»	»	0,4545	0,4845
Dosage d'azote.	»	5	»	»
Substance.....	»	0,626	»	»
VAz...........	»	$28^{cm^3},5$	»	»
Pression.......	»	$758^{mm},3$	»	»
Température...	»	14°	»	»

D'où l'on tire

	Calculé pour $C^8H^6Cl^3AzO^4$.	Trouvé. 1.	2.	3.	4.	5.
C.......	33,50	32,98	33,65			
H.......	2,09	2,32	2,77			
Cl.......	37,17			36,84	37,31	
Az......	4,88					5,33

Nous verrons dans le Chapitre suivant qu'il est extrêmement probable que le vératrol mononitré trichloré possède une formule de constitution analogue à celle du vératrol mononitré tribromé, c'est-à-dire qu'on peut le représenter par la formule suivante :

$$C^6 - (OCH^3)^2 - \underset{3}{AzO^2} - \underset{4}{Cl} - \underset{5}{Cl} - \underset{6}{Cl}.$$

En résumé l'action de l'acide nitrique sur les vératrols trihalogénés est beaucoup plus simple que dans le cas des gaïacols correspondants; on obtient avec les vératrols des dérivés nitrés et non des composés à fonctions quinoniques comme dans le cas des gaïacols trisubstitués.

III. — Action de l'acide azotique sur les gaïacols et vératrols tétrahalogénés (1).

L'action de l'acide nitrique sur la pyrocatéchine tétrachlorée et tétrabromée a été étudiée pour la première fois par M. Zincke (2) qui obtint dans cette réaction l'*orthoquinone tétrachlorée* $C^6Cl^4O^2$ et l'*orthoquinone tétrabromée* $C^6Br^4O^2$: l'acide nitrique agissant comme oxydant enlève 2^{at} d'hydrogène aux pyrocatéchines tétrahalogénées et les transforme en orthoquinones correspondantes.

J'ai essayé la réaction de Zincke dans le cas des éthers méthyliques tétrahologénés de la pyrocatéchine.

1. Gaïacol tétrachloré. — Formation d'orthoquinone tétrachlorée.

10^g de gaïacol tétrachloré $C^6Cl^4 - OCH^3 - OH$ sont triturés avec 20^{cm^3} d'acide acétique cristallisable et à ce mélange j'ajoute peu à peu 10^{cm^3} d'acide azotique ordinaire : il y a d'abord une coloration rouge vif puis dissolution et bientôt il se dépose une poudre rouge vif; j'ajoute de l'eau par petites portions de façon à achever la précipitation ; la poudre cristalline recueillie par filtration à la trompe est desséchée puis purifiée par cristallisation dans l'éther suivie de l'évaporation spontanée du dissolvant en ayant soin de recueillir les cristaux, avant l'évaporation complète de l'éther. J'obtiens ainsi des cristaux assez volumineux, formés de prismes agglomérés de couleur brun rouge très foncé, donnant une poudre rouge. Quelques gouttes de solution éthérée évaporées sur un verre de montre abandonnent des lames cristallines de formes très diverses, rouges sous une faible épaisseur, noires quand elles atteignent une certaine épaisseur. Le point de fusion

(1) Voir *Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 167.
(2) *Berichte*, t. XX, p. 1177.

est de 129°. Traité par la potasse alcoolique, le corps obtenu donne une belle coloration verte. L'aspect des cristaux, la coloration par la potasse alcoolique, sont identiques à l'aspect et à la coloration obtenus avec la quinone tétrachlorée de Zincke : le point de fusion donné par cet auteur est 130°; j'ai donc supposé que le corps préparé avec le gaïacol tétrachloré n'était autre chose que le dérivé $C^6Cl^4O^2$. Des dosages de chlore confirment ces résultats.

	1.	2.	3.
Substance	0,612	0,520	0,639
AgCl	1,425	1,209	1,480

ce qui donne

	Calculé pour $C^6Cl^4O^2$.	Trouvé. 1.	2.	3.
Cl	57,72	57,56	57,48	57,26

Il n'y a donc aucun doute sur la nature de ce corps.

La solution alcoolique additionnée d'acide sulfureux ou de bisulfite de soude et d'acide acétique est décolorée et par addition d'eau il se précipite des aiguilles blanches qui purifiées, possèdent le point de fusion de la pyrocatéchine tétrachlorée (178° — 180°).

Combinaison moléculaire avec la benzine. — L'orthoquinone tétrachlorée se dissout dans la benzine en donnant une liqueur d'un rouge vif. Cette solution évaporée abandonne des prismes volumineux, d'un beau rouge, et qui constituent une combinaison moléculaire de quinone tétrachlorée et de benzine.

Cette combinaison est très instable : exposés au contact de l'air, les prismes rouges perdent peu à peu la benzine et, au bout de peu de temps, se transforment en une poudre rouge violacé constituée par l'orthoquinone tétrachlorée. En recueillant et pesant rapidement une certaine quantité de ces cristaux ($0^g,814$), j'ai constaté une

perte de poids de $0^g,386$, ce qui correspond à une teneur en benzine de 3^{mol} pour 1^{mol} de quinone.

	Calculé pour $C^6Cl^4O^2 + 3C^6H^6$.	Trouvé pour 100.
C^6H^6...........	48,75	47,42

Vératrol tétrachloré. — La réaction de l'acide nitrique sur le vératrol tétrachloré se fait plus difficilement que dans le cas du gaïacol correspondant. Avec l'acide nitrique ordinaire à froid, il n'y a pas de réaction ; à la température du bain-marie le mélange se colore en rouge, mais l'attaque est très peu marquée et la plus grande partie du vératrol reste inaltérée. Avec l'acide fumant la réaction est plus facile : 10^g de vératrol tétrachloré sont finement pulvérisés et triturés avec 20^{cm^3} d'acide azotique fumant, le mélange se colore en rouge vif, il y a dégagement de vapeurs rutilantes et le tout se dissout. La liqueur étendue d'eau est ensuite agitée dans une boule à décantation avec de la benzine et ce dissolvant évaporé abandonne les prismes rouges caractéristiques de la combinaison de l'orthoquinone tétrachlorée et de la benzine. La réaction est donc la même que dans le cas du gaïacol tétrachloré.

2. Action de l'acide nitrique sur le gaïacol tétrabromé. Formation d'orthoquinone tétrabromée.

J'ai opéré comme dans le cas du gaïacol tétrachloré. 10^g de gaïacol tétrabromé sont triturés avec 20^{cm^3} d'acide acétique, puis j'ajoute peu à peu 10^{cm^3} d'acide nitrique ordinaire dilués dans un égal volume d'acide acétique : du mélange coloré en rouge foncé il se dépose bientôt une poudre cristalline rouge brun qui est recueillie, desséchée et purifiée par cristallisation dans le chloroforme.

Le corps obtenu est sous forme de prismes volumineux brun foncé, fusibles à 149°-150° et possédant toutes les

propriétés de l'*orthoquinone tétrabromée* $C^6Br^4O^2$. Des dosages de brome confirment ce résultat.

	I.
Substance	0,5615
AgBr	0,994

	Calculé pour $C^6Br^4O^2$.	Trouvé.
Br	75,47	75,30

L'orthoquinone tétrabromée traitée par les réducteurs est transformée en pyrocatéchine tétrabromée $C^6Br^4(OH)^2$.

Vératrol tétrabromé. — La réaction est la même que pour le vératrol tétrachloré; il faut employer comme oxydant l'acide nitrique fumant : 10^g de dérivé bromé sont triturés avec 10^{cm^3} d'acide monohydraté; le mélange coloré en rouge vif se dissout, puis le tout est additionné d'eau et agité avec du chloroforme; ce dissolvant évaporé laisse un résidu brun qui est purifié par une seconde cristallisation. Le corps obtenu présente toutes les propriétés de l'orthoquinone tétrabromée $C^6Br^4O^2$. Les rendements en orthoquinones en partant des gaïacols sont satisfaisants; il n'en est pas de même avec les vératrols, car une grande partie des quinones formées est détruite par l'action de l'acide nitrique fumant.

Il résulte des réactions ci-dessus que l'acide nitrique saponifie d'abord les gaïacols et vératrols tétrahalogénés et les transforme en pyrocatéchines correspondantes; puis ces dernières sont oxydées, perdent 2^{at} d'hydrogène et donnent les orthoquinones correspondantes.

Conclusions.

La réaction de l'acide nitrique est donc tout à fait différente suivant qu'on étudie le cas des gaïacols trisubstitués, ou le cas des vératrols trisubstitués ou enfin les gaïacols

et vératrols tétrasubstitués. Avec le gaïacol trichloré et le gaïacol tribromé il y a formation de quinones complexes résultant de la soudure de deux noyaux benzéniques, quinones qu'on peut rattacher à la bipyrocatéchine $C^{12}H^{10}O^4$.

Avec les vératrols trichloré et tribromé la réaction est beaucoup plus simple et il y a formation de dérivés nitrés.

Avec les gaïacols et vératrols tétrahalogénés la réaction est la même que dans le cas des pyrocatéchines tétrasubstituées.

CHAPITRE III.

ACTION DES HALOGÈNES SUR LES VÉRATROLS MONONITRÉS (1).

Dans le but de déterminer la formule de constitution d'un certain nombre des dérivés décrits dans les Chapitres précédents, j'ai étudié l'action du chlore et du brome sur les vératrols mononitrés, espérant arriver à des dérivés analogues à ceux décrits au Chapitre II (2e partie) : j'étudierai d'abord l'action du brome, qui m'a donné des résultats plus nets que le chlore.

Les vératrols mononitrés sont au nombre de deux, qui ont pour formule de constitution

C — OCH³ (1); C — OCH³ (2); C — AzO² (3); C — H (4); H — C (5); H — C (6)

Vératrol nitré-3
ou Vératrol nitré α.

C — OCH³ (1); C — OCH³ (2); C — H (3); C — AzO² (4); H — C (5); H — C (6)

Vératrol nitré-4
ou Vératrol nitré β.

J'ai étudié l'action du brome sur chacun de ces dérivés.

(1) Voir *Comptes Rendus*, t. CXXXV, p. 967.

Action du brome sur le vératrol nitré-3. — Formation d'un vératrol tribromé mononitré.

J'ai étudié antérieurement [1] l'action du brome à chaud sur le vératrol nitré-3 et montré qu'il se formait dans cette réaction un *vératrol mononitré dibromé* de formule $C^6H-(OCH^3)^2-\underset{3}{AzO^2}-Br^2$: j'ai fait voir également que l'action de l'acide nitrique fumant sur le vératrol dibromé obtenu dans l'action directe du brome sur le vératrol, menait au même composé.

La préparation du vératrol nitré-3, qui ne peut être faite qu'au moyen de la pyrocatéchine nitrée-3, étant très pénible, j'ai pris comme point de départ le vératrol dibromé mononitré et je l'ai traité par le brome en présence d'acide sulfurique.

10^g de vératrol dibromé mononitré sont mis en contact avec 30^{cm^3} d'acide sulfurique concentré; après 24 heures de contact, j'ajoute 5^{cm^3} de brome et chauffe 10 heures à la température du bain-marie; le produit de la réaction est versé dans du bisulfite de soude étendu et la masse cristalline qui se dépose est lavée, desséchée, puis traitée par l'alcool absolu à froid.

Le vératrol dibromé mononitré peu soluble reste comme résidu, et la liqueur alcoolique évaporée laisse des aiguilles qui sont purifiées par plusieurs cristallisations dans l'alcool à 90° chaud.

J'obtiens finalement des aiguilles blanc jaunâtre, formées de prismes aplatis, allongés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool absolu, l'éther, le chloroforme, peu solubles dans l'alcool à 90°. Le point de fusion est 116°-117°. La solution alcoolique ne se colore pas au contact du per-

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, 7e série, t. XIII, p. 505.

chlorure de fer. Les analyses ont donné :

Substance	0,468
AgBr	0,627

d'où

	Pour 100.	Calculé pour $C^8H^6Br^3AzO^4$.
Br	57	57,17

Dosage d'azote :

Substance	0,457
Azote	$14^{cm^3},4$
T	18°
P	$745^{mm},2$

d'où

	Calculé pour $C^8H^6Br^3AzO^4$.	Trouvé.
Az	3,33	3,56

Le corps obtenu a donc pour formule $C^8H^6Br^3AzO^4$, soit la formule d'un *vératrol mononitré tribromé*

$$C^6 - (OCH^3)^2 - AzO^2 - Br^3.$$

J'ai comparé ce dérivé avec le *vératrol tribromé mononitré* obtenu dans l'action de l'acide nitrique fumant sur le vératrol tribromé (*voir* p. 72). L'aspect microscopique des cristaux, les solubilités, le point de fusion sont identiques, d'où il résulte que les corps obtenus dans les deux réactions sont les mêmes.

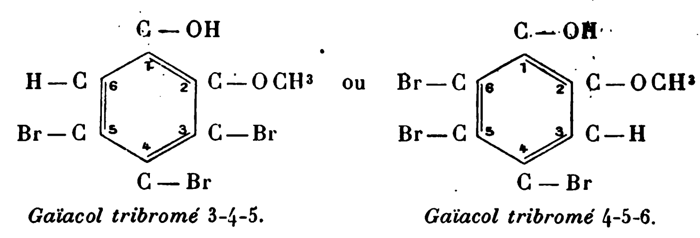
La formule de constitution de ce vératrol mononitré tribromé étant forcément

$$C^6 - \underset{1}{OCH^3} - \underset{2}{OCH^3} - \underset{3}{AzO^2} - \underset{4}{Br} - \underset{5}{Br} - \underset{6}{Br},$$

il en résulte que le vératrol tribromé décrit page 65 est

C — OCH³
Br — C C — OCH³
Br — C C — H
C — Br

Le vératrol tribromé a été obtenu dans l'action de l'iodure de méthyle et de la potasse sur un gaïacol tribromé préparé par l'action directe du brome sur le gaïacol : il en résulte que ce gaïacol tribromé possède une des deux formules de constitution suivantes :



Gaïacol tribromé 3-4-5. *Gaïacol tribromé* 4-5-6.

Action du brome sur le vératrol nitré-4.

J'ai étudié antérieurement l'action du brome à froid sur le vératrol nitré-4 et j'ai constaté dans ces conditions la formation d'un *vératrol mononitré monobromé* [1] : j'ai repris cette réaction en faisant réagir le brome à chaud, soit seul, soit en présence d'acide sulfurique. J'ai pu dans ces conditions isoler les deux corps suivants en utilisant les différences de solubilité dans l'alcool.

1° Un dérivé cristallisé en longues aiguilles blanches fondant à 118°-120°. Ce corps, qui ne contient pas d'azote, n'est autre chose que du *vératrol tétrabromé*.

2° Une autre substance formée d'aiguilles jaunes, très soluble dans l'alcool et présentant toutes les propriétés du *vératrol monobromé mononitré* déjà décrit.

---

(1) *Annales*, 7e série, t. XIII, p. 504.

Un dosage de brome confirme ce résultat :

Substance.	Ag Br.	Calculé pour $C^8H^8BrAzO^4$.	Trouvé.
0,361	0,261	Br = 30,53	Br = 30,82

L'action du brome sur le vératrol nitré-4 ne m'a donné que peu de résultats intéressants.

Action du chlore sur le vératrol nitré-3.

Quand, dans une dissolution acétique de vératrol nitré-α, on fait passer un courant de chlore, il n'y a pas de réaction, même à la température de 60°; il n'en est pas de même en présence d'acide sulfurique. 3g de vératrol nitré-3 sont mis en contact avec 10cm³ d'acide sulfurique et 20cm³ d'acide acétique, puis dans la dissolution je fais passer un courant de chlore en excès. Le produit de la réaction est versé dans une solution étendue de bisulfite de soude, ce qui précipite un liquide huileux qui se prend au bout de peu de temps en une masse cristalline. Cette substance lavée et desséchée est purifiée par cristallisation dans l'alcool en présence de noir animal. Le résidu est formé d'un mélange de deux corps qu'il est facile de séparer au moyen de l'éther de pétrole.

L'éther de pétrole dissout un dérivé qui, après purification, est sous forme d'aiguilles blanches fusibles à 88°, exemptes d'azote et qui n'est autre chose que le *vératrol tétrachloré* $C^6Cl^4(OCH^3)^2$.

La partie insoluble dans l'éther de pétrole est purifiée par cristallisation dans l'alcool ; j'obtiens ainsi des prismes assez volumineux, ou des lamelles cristallines, de couleur blanc jaunâtre. Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, surtout à chaud, soluble dans la benzine, l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole. Il est facile de s'assurer qu'il contient du chlore et de l'azote, et les ana-

lyses montrent que c'est un *vératrol mononitré dichloré*.

Un dosage de chlore a donné :

Substance.	AgCl.	Calculé pour $C^8H^7Cl^2AzO^4$.	Trouvé.
0,300	0,335	Cl = 28,17	Cl = 27,61

Un dosage d'azote a donné :

Substance.	Azote.	T.	P.	Calculé.	Trouvé.
0,454	23^{cm^3}	24°	754,4	5,55	5,67

C'est donc un vératrol mononitré dichloré ayant pour formule $C^6H\underset{1\text{-}2}{(OCH^3)^2} - \underset{3}{AzO^2} - Cl^2$.

Action du chlore sur le vératrol nitré-4. Formation d'un vératrol mononitré dichloré.

20^g de vératrol nitré-4 sont triturés avec 20^{cm^3} d'acide sulfurique : le mélange, coloré en rouge, est additionné de 40^{cm^3} d'acide acétique, puis traité par un courant de chlore jusqu'à décoloration du liquide. Le produit de la réaction versé dans du bisulfite de soude étendu laisse précipiter un liquide huileux qui se solidifie lentement. Le corps obtenu cristallise difficilement de ses dissolvants, et, pour le purifier, la solution alcoolique est soumise à une évaporation lente à la température ordinaire.

Il se forme au bout de quelques jours de longues aiguilles blanc jaunâtre, qui se réunissent pour former une masse cristalline. Ce corps est insoluble dans l'eau, très soluble dans les autres dissolvants, d'où il cristallise difficilement. Le point de fusion est 46°-47°. C'est un *vératrol mononitré dichloré* de formule

$$C^6H - (OCH^3)^2 - \underset{4}{AzO^2} - Cl^2,$$

ainsi qu'il résulte des analyses suivantes.

Dosages de chlore :

	1.	2.
Substance..............	0,685	0,558
AgCl..................	0,791	0,644

d'où

Chlore calculé pour $C^8H^7Cl^2AzO^4$.	Trouvé.	
	1.	2.
28,17	28,39	28,41

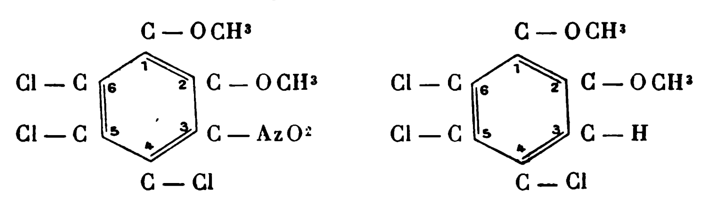
Dosage d'azote :

Substance.	Azote.	P.	T.	Azote pour 100. Calculé.	Trouvé.
0,221	11^{cm^3}	749	19°	5,55	5,71

L'action du chlore sur les vératrols nitrés m'a donc permis d'isoler deux vératrols mononitrés dichlorés isomères.

En résumé, l'action du chlore sur les vératrols mononitrés ne m'a pas donné de dérivés trichlorés mononitrés que j'aurais pu comparer au vératrol mononitré trichloré préparé par l'action de l'acide nitrique sur le vératrol trichloré, ce qui m'aurait permis, comme dans le cas du vératrol tribromé, de fixer la formule de constitution du vératrol trichloré. Il est cependant extrêmement vraisemblable que le vératrol trichloré possède une formule de constitution analogue à celle du vératrol tribromé : en effet, les deux corps sont obtenus dans des conditions tout à fait identiques, c'est-à-dire par méthylation des gaïacols trihalogénés préparés eux-mêmes dans l'action directe du chlore et du brome sur le gaïacol ; on sait d'autre part que dans les dérivés obtenus dans les mêmes conditions, soit par l'action du chlore, soit par l'action du brome, les positions des atomes de chlore et des atomes de brome sont généralement identiques. Il est donc extrêmement vraisemblable que le vératrol mononitré trichloré et le

vératrol trichloré ont pour formule de constitution :



J'ai décrit antérieurement (1) une pyrocatéchine trichlorée qui, traitée par l'iodure de méthyle et la potasse, donne le vératrol trichloré : la formule de cette pyrocatéchine trichlorée est très vraisemblablement

$$C^6H - \underset{1}{OH} - \underset{2}{OH} - \underset{4}{Cl} - \underset{5}{Cl} - \underset{6}{Cl}.$$

Le gaïacol trichloré qui par méthylation donne le vératrol trichloré possède une des deux formules suivantes :

$$C^6H - \underset{1}{OCH^3} - \underset{2}{OH} - \underset{4}{Cl} - \underset{5}{Cl} - \underset{6}{Cl}$$

ou

$$C^6H - \underset{1}{OCH^3} - \underset{2}{OH} - \underset{3}{Cl} - \underset{4}{Cl} - \underset{5}{Cl}.$$

ÉTHERS THIOSULFOCARBAMIQUES (DITHIOURÉTHANES) ET ÉTHERS IMIDODITHIOCARBONIQUES;

PAR M. MARCEL DELÉPINE.

Il y a quelques années (2), j'ai montré que le sulfure de carbone se combine aux dérivés méthyléniques des méthyl- et éthylamines et indiqué comment l'iodure de méthyle réagit sur les composés engendrés. En particulier,

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, 7e série, t. XIII, p. 483.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. IX, p. 119; *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. XV, 1896, p. 891 et 900.

l'iodure de méthyle réagit sur la diméthylformocarbothialdine avec production de formal diéthylique, d'iodhydrate de méthylamine et, enfin, d'un iodhydrate cristallisé d'une *base sulfurée et azotée* $C^4H^9AzS^2$, à laquelle, en vertu de ses dédoublements par l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque, fut attribuée la constitution $CH^3Az:C(SCH^3)^2$. Cette formule faisait de cette base un méthylimidodithiocarbonate diméthylique, c'est-à-dire le terme trisubstitué le plus simple d'une nouvelle série de composés ayant pour formule générale :

$$RAz:C\begin{matrix}\diagup SR' \\ \diagdown SR''\end{matrix}.$$

Dans le travail en question, j'avais considéré comme possible, bien que fort improbable, une formule isomère $(CH^3)^2Az.CS.SCH^3$, au lieu de $CH^3Az:C(SCH^3)^2$. Un certain nombre de preuves étaient, certes, en faveur de la formule imidée; mais il m'a semblé que la meilleure de toutes serait de faire les corps du type $(RR')Az.CS.SR''$ et d'en montrer l'isomérie avec les éthers imidodithiocarboniques.

Pour établir définitivement mes opinions sur des bases irréfutables, j'ai donc entrepris de nouvelles expériences.

Un premier point a été de montrer par des réactions effectuées sur des homologues que la réaction suivait le cours prévu d'après mes premières recherches. Il est important de rappeler ici les formules et les équations mises en avant.

La réaction génératrice de la base $C^4H^9AzS^2$, à partir de la diméthylformocarbothialdine (¹), avait été exprimée

(¹) La diméthylformocarbothialdine possède bien la formule qui lui a été attribuée. J'ai constaté qu'on la produit avec une extrême facilité par l'action de l'aldéhyde formique à 40 pour 100 sur une solution hydro-alcoolique de méthylthiosulfocarbamate de méthylamine. Étant

par les équations

(A)
$$\left\{\begin{array}{l} S:C\begin{array}{l}\diagup Az - CH^3 \\ \quad\quad \diagdown CH^2 \\ \quad\quad \diagup \\ \diagdown S - Az \begin{array}{l} - CH^3 \\ \diagdown\!\!\diagdown CH^2 \end{array}\end{array} + 4\,C^2H^5OH \\ = S:C\begin{array}{l}\diagup AzH.CH^3 \\ \diagdown S.AzH^3CH^3\end{array} + 2\,CH^2(OC^2H^5)^2. \end{array}\right.$$

(B)
$$\left\{\begin{array}{l} S:C\begin{array}{l}\diagup AzH.CH^3 \\ \diagdown S.AzH^3CH^3\end{array} + 2\,CH^3I \\ = \begin{array}{r} I\diagdown \\ CH^3\diagup \end{array}S:C\begin{array}{l}\diagup AzH.CH^3 \\ \diagdown S.CH^3\end{array} + I.AzH^3CH^3. \end{array}\right.$$

Ensuite, grâce à une permutation des variations des valences du soufre et de l'azote, entraînant un déplacement de la double liaison, on avait

(C)
$$\begin{array}{r} I\diagdown \\ CH^3\diagup \end{array}S:C\begin{array}{l}\diagup AzH.CH^3 \\ \diagdown SCH^3\end{array} = CH^3S:C\begin{array}{l}\diagup\!\!\diagup AzCH^3,\ HI \\ \diagdown SCH^3\end{array},$$

c'est-à-dire l'iodhydrate trouvé. Bref, tout le poids des substitutions était supporté par le soufre, sans que l'azote y participât.

Il en est effectivement bien ainsi, car la diéthyl- et la diisobutylformocarbothialdine opposées à l'iodure de méthyle fournissent les corps prévus $C^2H^5Az:C(SCH^3)^2$ et $C^4H^9Az:C(SCH^3)^2$ et la diméthylformocarbothialdine opposée à l'iodure d'éthyle, le composé également prévu $CH^3Az:C(SC^2H^5)^2$.

---

donnée la formule de ce sel, on n'a guère d'autre choix pour exprimer la réaction que l'équation suivante :

$$S:C\begin{array}{l}\diagup AzH.CH^3 \\ \diagdown S.AzH^3CH^3\end{array} + 2\,CH^2O = S:C\begin{array}{l}\diagup Az - CH^3 \\ \quad\quad \diagdown CH^2 \\ \quad\quad \diagup \\ \diagdown S - Az \begin{array}{l} - CH^3 \\ \diagdown\!\!\diagdown CH^2 \end{array}\end{array} + 2\,H^2O.$$

Le produit ainsi préparé présente l'aspect et les propriétés de celui qu'on obtient avec le sulfure de carbone et la méthylène-méthylamine $(CH^3Az:CH^2)^3$. Je signalerai seulement que ce corps fond un peu plus haut que je ne l'ai indiqué, soit 105° au lieu de 96°; il surfond facilement.

Ici intervient alors une vérification remarquable du processus ci-dessus : si l'équation (B) est exacte, il est superflu de passer par l'intermédiaire des carbothialdines et l'on doit obtenir d'emblée les iodhydrates des éthers imidodithiocarboniques en faisant réagir un iodure alcoolique sur la combinaison sulfocarbonique d'une amine primaire, c'est-à-dire sur le thiosulfocarbamate

$$S:C\begin{matrix}\diagup AzHR \\ \diagdown S.AzH^3R\end{matrix}.$$

L'iodure réagira sur ce composé comme sur un sel

$$(D)\quad S:C\begin{matrix}\diagup AzHR \\ \diagdown S.AzH^3R\end{matrix} + R'I = S:C\begin{matrix}\diagup AzHR \\ \diagdown SR'\end{matrix} + AzH^2R.HI;$$

ensuite une deuxième molécule se fixera sur le soufre avec permutation ultérieure des valences comme cela a été écrit plus haut :

$$(E)\quad S:C\begin{matrix}\diagup AzHR \\ \diagdown SR'\end{matrix} + R'I = \begin{matrix}I \diagdown \\ R' \diagup\end{matrix}S:C\begin{matrix}\diagup AzHR \\ \diagdown SR'\end{matrix} = R'S.C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup AzR, HI \\ \diagdown SR'\end{matrix}.$$

Ces explications trouvent leur légitimité dans la facilité avec laquelle on prépare par cette nouvelle méthode, non seulement les éthers imidodithiocarboniques par l'action de 2^{mol} d'éther halogéné, mais encore les dithiouréthanes par l'action d'une seule, comme l'exprime l'équation (D). Enfin, il faut aussi ajouter que la seconde molécule peut être différente de la première, ce qui conduit à des éthers imidodithiocarboniques mixtes.

Mais là ne se borne pas l'intérêt de ces remarques; si nous partons d'une amine secondaire, le sulfocarbamate aura pour formule $S:C\begin{matrix}\diagup Az(RR') \\ \diagdown S.AzH^2(RR')\end{matrix}$ et la réaction D sera seule possible; l'équation (E) ne saurait en effet se réaliser puisque la dithiouréthane produite $(RR')Az.CS.SR''$ ne pourrait plus fournir l'hydrogène nécessaire à la formation de l'acide iodhydrique. Nous obtenons ainsi préci-

sément les combinaisons isomères des éthers imidodithiocarboniques.

Si nous partons enfin du thiosulfocarbamate d'ammonium $S:C\langle\begin{smallmatrix}AzH^2\\S.AzH^4\end{smallmatrix}$, l'équation (D) fournira les dithiouréthanes $AzH^2.CS.SR$ et une deuxième molécule d'éther halogène, réagissant suivant l'équation (E) engendrera les éthers imidodithiocarboniques non substitués à l'azote $AzH = C(SR)(SR')$.

Telles sont les questions qui se sont posées.

Nous diviserons ce Travail de la façon suivante :

I. Dérivés des combinaisons sulfocarboniques d'amines secondaires : *Dithiouréthanes* $(RR')Az.CS.SR''$.

II. Dérivés des combinaisons sulfocarboniques d'amines primaires : A. *Dithiouréthanes* $RHAz.CS.SR'$; B. *Ethers imidodithiocarboniques* $RAz:C(SR')(SR'')$.

III. Dérivés du thiosulfocarbamate d'ammonium : A. *Dithiouréthanes* $AzH^2.CS.SR'$; B. *Éthers imidodithiocarboniques* $HAz:C(SR')SR''$.

IV. Recherches thermochimiques sur quelques-uns des dérivés précédents ;

V. Conclusions (¹).

I. Éthers thiosulfocarbamiques dérivés des amines secondaires : dithiouréthanes $RR'Az.CS.SR''$.

La préparation de ces corps diffère un peu suivant que l'amine s'unit directement avec le sulfure de carbone, comme cela a lieu avec les amines grasses et les amines

(¹) Au cours de ce travail, des recherches sur les dithiouréthanes ont été publiées dans les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* (oct. 1902, t. XXV, p. 3368), par M. v. Braun. Nos recherches ont ainsi, vers la fin, chevauché les unes sur les autres, mais j'avais déjà indiqué les grandes lignes de l'histoire des combinaisons en question dans un exposé verbal fait à la Société chimique du 23 février 1902 (Cf. *Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. XXVII, p. 228, 1902). On a pu voir également mes produits et leurs dérivés à l'Exposition de la *Société chimique* du 17 mai 1902.

suffisamment basiques, telles que la dibenzylamine, la pipéridine et la tétrahydroisoquinoléine, ou bien qu'elle est incapable de s'y combiner comme le font les amines aromatiques, telles que la méthyl et l'éthylaniline.

Dans le premier cas il se forme directement un thiosulfocarbamate de l'amine secondaire, sur lequel les éthers halogénés réagissent d'une façon sensiblement quantitative suivant l'équation :

$$(RR')Az.CS.SAzH^2(RR') + XR'' = (RR')Az.CS.SR'' + AzH^2(RR').X;$$

il se forme le sel de l'amine secondaire employée et un éther thiosulfocarbamique ou dithiouréthane dont l'azote est substitué par deux radicaux univalents, comme dans le diéthylthiosulfocarbamate de méthyle

$$(C^2H^5)^2Az.CS.SCH^3$$

ou par un radical bivalent comme dans le tétrahydroisoquinoléylthiosulfocarbamate de méthyle

$$(C^9H^{10})Az.CS.SCH^3.$$

La préparation est rapide. Pour la réaliser on mêle 2^{mol} d'amine en solution alcoolique avec 1^{mol} de sulfure de carbone, puis on ajoute 1^{mol} de l'éther halogéné (iodure de méthyle, chlorure de nitrobenzyle, etc.). Les deux réactions successives se font avec un échauffement qu'il est parfois utile de combattre ; la première est vive, la seconde l'est plus ou moins, suivant la nature de l'éther ou de l'amine, mais elle est sensiblement achevée après une heure. Ce temps écoulé, il se produit une cristallisation abondante du sel d'amine qu'on récupérera pur par un lavage à l'éther ; mais il est plus commode d'ajouter de l'eau ; celle-ci dissout le sel d'amine dont on retrouve la moitié, et précipite l'uréthane sulfurée sous forme de cristaux ou d'huile qu'on peut décanter directement ou extraire par l'éther. Suivant la nature du produit, on le

distille ou bien on le fait cristalliser dans l'alcool plus ou moins aqueux. Quand on le distille, le produit passe en entier à température fixe, mais il garde une petite teinte jaune que ne possèdent pas les corps cristallisés.

Dans le second cas, où les amines ne se combinent pas au sulfure de carbone, on peut tourner la difficulté en faisant intervenir de l'ammoniaque en même temps que l'amine, en généralisant ainsi un artifice dû à Losanitsch, et appliqué par celui-ci aux amines primaires aromatiques [1]. Avec la méthylaniline, par exemple, on aura

$$CH^3(C^6H^5)AzH + CS^2 + AzH^3 = CH^3(C^6H^5)Az.CS.S.AzH^4.$$

Au lieu d'employer de l'ammoniaque aqueuse, comme l'a indiqué Losanitsch, il vaut mieux se servir d'ammoniaque alcoolique. Le sel ammoniacal se forme alors rapidement même sans agitation. Pour passer aux éthers thiosulfocarbamiques correspondants, il n'y a qu'à mettre ce sel en suspension dans l'alcool froid et ajouter un éther halogéné. La réaction a lieu rapidement. En ajoutant un peu d'eau pour que le sel ammoniacal se dissolve, puis faisant chauffer au bain-marie, on obtient le nouvel éther par refroidissement; on le purifie si besoin est.

Deux corps de cet ordre avaient été déjà préparés suivant une méthode due à Bernthsen et Friese [2], consistant à chauffer en tube scellé à 130°-150° du sulfure de carbone avec des isosulfourées appropriées. Exemple :

$$C^6H^5Az : C \left\langle \begin{matrix} Az(C^6H^5)CH^3 \\ SC^2H^5 \end{matrix} \right. + S:C:S: \\ = S:C:Az.C^6H^5 + CS \left\langle \begin{matrix} Az(C^6H^5)CH^3 \\ SC^2H^5 \end{matrix} \right. .$$

Propriétés. — Les éthers thiosulfocarbamiques deux fois substitués à l'azote sont des corps solides, fusibles à température peu élevée, ou des liquides cristallisables le

(1) *D. chem. G.*, t. XXIV, p. 3021.
(2) *Ibid.* t. XV, p. 568.

plus souvent. Ceux qui sont liquides se distinguent des éthers imidodithiocarboniques isomères par une densité, un point d'ébullition et une chaleur de formation plus élevés, comme on le verra plus loin. Ils sont insolubles dans l'eau, ou à peu près, très solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme et l'acide acétique, voire même miscibles quand ils sont liquides.

Ils distillent sans décomposition, même les éthers à radical aromatique dont le point d'ébullition surpasse 300°.

Réactions. — A l'encontre des éthers imidodithiocarboniques, les dithiosulfouréthanes Az-bisubstituées ne sont pas basiques; elles ne se dissolvent pas dans les liqueurs acides, ne forment pas de picrates et ne se combinent que malaisément au chlorure mercurique, en donnant des produits visqueux; l'azotate d'argent ne les attaque pas. L'iodure de méthyle ne se combine pas avec elles à froid.

A 250°, l'action de l'ammoniaque et des amines est à peu près nulle; à 300°, après 6 heures, elle n'est encore que partielle, mais la portion qui a réagi, s'est plutôt détruite que combinée, car on trouve de l'hydrogène sulfuré parmi les gaz formés. Cette action négative montre que les thiosulfouréthanes en question ne sauraient servir de point de départ pour faire des urées sulfurées, comme on aurait pu s'y attendre d'après l'équation

$$(R'')Az.CS.SR' + AzH(R'') = CS(AzR'')^2 + HSR'.$$

Cela explique aussi comment on ne peut faire d'urées sulfurées tétrasubstituées par l'action d'une amine secondaire, sur les éthers sulfocarboniques; j'ai constaté qu'en effet la diméthylamine, la diéthylamine, la pipéridine opposées au sulfodithiocarbonate de méthyle, n'en expulsent que la moitié du mercaptan, la réaction s'arrêtant nettement à la formation de la thiosulfouréthane. Entre autres, la diméthylamine réagit à froid avec une extrême facilité

pour former le diméthylthiosulfocarbamate de méthyle.

$$CS(SCH^3)^2 + AzH(CH^3)^2 = (CH^3)^2 Az.CS.SCH^3 + HS.CH^3.$$

Or, en chauffant les cristaux obtenus avec une nouvelle dose de diméthylamine pendant 5 heures à 180°, on trouve 10,50 pour 100 d'azote. Le calcul pour $C^4H^9Az^2S$ exige 10,38 pour 100. On voit que le terme uréthane Az-bisubstituée ne peut être dépassé.

L'*oxydation* par l'acide nitrique à chaud transforme la moitié du soufre des thiosulfouréthanes en acide sulfurique, l'autre moitié en produits d'oxydation du mercaptan correspondant à l'éther halogéné. Exemple :

$$(CH^3)^2 Az.CS.SCH^3 + 2H^2O + O^7$$
$$= (CH^3)^2 AzH + SO^4H^2 + CH^3SO^3H + CO^2.$$

Cette réaction distingue ces corps des éthers imidodithiocarboniques qui ne donnent pas d'acide sulfurique. Elle permet même de doser le soufre; ainsi les composés:

1. $(CH^3)^2 Az.CS^2.CH^3$	3. $(C^6H^5CH^2)^2 AzCS^2.CH^3$
2. $(CH^3)^2 Az.CS^2.C^2H^5$	4. $(C^5H^{10}) Az.CS^2.CH^3$

ont fourni respectivement : 23,40; 21,25; 10,83; 17,4 de soufre à l'état d'acide sulfurique, alors que l'équation d'oxydation ci-dessus en exige 23,70 ; 21,48 ; 11,15 18,3. Les autres termes de cette équation, ont été également caractérisés dans quelques expériences.

La *réduction* n'a été effectuée que sur le premier terme $(CH^3)^2 Az.CS.SCH^3$, par le sodium, en présence d'alcool absolu ; elle est très vive; elle donne naissance à du sulfure et à du méthylmercaptide de sodium, à de la triméthylamine et surtout à de la formodiméthylamine $(CH^3)^2Az.CH^2.Az(CH^3)^2$. L'origine de tous ces produits est facile à interpréter d'après les équations suivantes :

(I) $(CH^3)^2Az.CS.SCH^3 + H^3 + Na^3 = (CH^3)^2 AzCH^3 + Na^2S + NaS.CH^3,$

(II) $(CH^3)^2 Az.CS.SCH^3 + H^3 + Na = (CH^3)^2AzH + CH^2S + NaS.CH^3,$

(III) $2(CH^3)^2 AzH + CH^2S + Na^2 = (CH^3)^2Az.CH^2.Az(CH^3)^2 + Na^2S + H^2$

(IV) $CH^2S + H + Na = NaS.CH^3$

(V) $CH^3Az:C:S + H^4 = CH^3AzH^2 + CH^2S.$

Enfin, on peut totaliser les équations (II), (III) et (IV) en la suivante, qui répond à une hydrogénation moins avancée qu'en (I) :

$$(\mathrm{VI})\left\{\begin{array}{l} 2(CH^3)^2Az.CS.SCH^3 + H^5 + Na^5 \\ \quad = (CH^3)^2Az.CH^2.Az(CH^3)^2 + Na^2S + 3NaS.CH^3. \end{array}\right.$$

La formation de sulfure de sodium et d'aldéhyde formique (ou de ses dérivés) est caractéristique de la réduction du carbone central des thiosulfouréthanes en question; on verra qu'il en est autrement avec les éthers imidodithiocarboniques.

DESCRIPTION DES CORPS.

1. $C^4H^9AzS^2$ ou $(CH^3)^2Az.CS.SCH^3$. — En faisant recristalliser ce corps dans l'alcool aqueux, on peut l'obtenir en magnifiques lames rectangulaires de plusieurs centimètres de côté, absolument transparentes, d'odeur spéciale, comme créosotée. Il fond à 47° et bout à 243° sans décomposition.

Analyse. — Trouvé : Az, 10,10; 10,40; 10,50; S (total), 46,85; 46,80; S(par AzO^3H), 23,40. Calculé : Az, 10,38; S, 47.4.

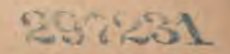
2. $C^5H^{11}AzS^2$ ou $(CH^3)^2Az.CS.SC^2H^5$. — Liquide à peine nuancé de jaune, d'odeur analogue à celle du précédent composé, bouillant à 252°, cristallisant rapidement dans le chlorure de méthyle et fondant à + 2°; $d_4^0 = 1,12581$; $d_4^{18,5} = 1,1108$.

Analyse. — Trouvé : Az, 9,46; S(par AzO^3H), 21,25. Calculé : Az, 9,40; $\frac{1}{2}$ S, 21,48.

3. $C^6H^{13}AzS^2$ ou $(C^2H^5)^2Az.CS.SCH^3$. — Liquide ressemblant au précédent, bouillant à 256°, mais ne cristallisant pas dans le chlorure de méthyle; $d_4^0 = 1,0977$; $d_4^{17} = 1,0870$.

Analyse. — Trouvé : Az, 8,46: S(total), 38,86. Calculé : Az, 8,58; S, 39,26.

4. $C^8H^{17}AzS^2$ ou $(CH^3CH^2CH^2)^2Az.CS.SCH^3$. —



Liquide analogue aux précédents, bouillant à 275° sous 760mm (n. corr.), à 193° sous 77mm, cristallisant dans le chlorure de méthyle et fondant vers 0°; $d_4^0 = 1,0475$; $d_4^{13} = 1,0377$.

Analyse. — Trouvé : Az, 7,16. Calculé : Az, 7,33.

5. *Dipropylaminothiosulfocarbamate de p.-nitrobenzyle*

$C^{14}H^{20}O^2Az^2S^2$ ou $(C^3H^7)^2Az.CS.S.CH^2.C^6H^4.AzO^2{}_{(1.4)}$.

Ce composé est en prismes durs, allongés, un peu jaunes, fusibles à 60°, très solubles dans l'alcool chaud, moins dans l'alcool froid. Son oxydation donne naissance à un composé cristallisé, la sulfone di-*p*-nitrobenzylique $(AzO^2.C^6H^4.CH^2)^2SO^2$. Il en résulte qu'on trouve une dose d'acide sulfurique plus grande que celle qu'exige la transformation d'un seul atome de soufre en acide sulfurique.

6. $C^{16}H^{17}AzS^2$ ou $(C^6H^5CH^2)^2Az.CS.SCH^3$. — Cristaux en lamelles rhomboïdales souvent groupées, très solubles dans l'éther, le chloroforme, le benzène et l'alcool chaud. Ce dernier véhicule l'abandonne sous forme d'une huile qui cristallise en moins d'une demi-heure. Les cristaux fondent net à 55°.

Pour justifier ce qui a été dit précédemment à propos des préparations, on a analysé l'iodhydrate cristallisé qui s'est séparé lors de la réaction de l'iodure de méthyle sur le dibenzylthiosulfocarbamate de dibenzylamine; la dithiouréthane a été elle-même soumise à une analyse complète.

Analyse. — *Iodhydrate :* Trouvé : I, 38,82. Calculé pour $(C^6H^5CH^2)^2AzH, HI$: I, 38,90. — *Dithiouréthane :* Trouvé : C, 66,46; H, 6,62; Az, 4,87; S (par AzO^3H), 10,88. Calculé : C, 66,82; H, 5,96; Az, 4,88; $\frac{1}{2}$ S, 11,15.

7. *Pipéridylthiosulfocarbamate de méthyle*

$C^7H^{13}AzS^2$ ou $(C^5H^{10})Az.CS.SCH^3$.

Composé extrêmement soluble dans la plupart des dissolvants, s'en séparant, lorsque ceux-ci sont presque totalement évaporés, en grandes lames fusibles à la chaleur de la main, à 33°-34°; bouillant vers 260°.

Analyse. — Trouvé : S(par AzO^3H), 17,4. Calculé : S, 18,3.

8. *Tétrahydroisoquinoléylthiosulfocarbamate de méthyle* $C^{11}H^{13}AzS^2$ ou $(C^9H^{10})Az.CS.SCH^3$. — On obtient cet éther en faisant réagir l'iodure de méthyle sur la combinaison sulfocarbonique de tétrahydroisoquinoléine qui sert précisément à isoler cette base lors de la réduction de l'isoquinoléine. Il est en lamelles parallélogrammiques, fusibles à 70°, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme, insolubles dans l'éther de pétrole.

Analyse. — Trouvé : Az, 6,09. Calculé : Az, 6,29.

9. *Méthylphénylthiosulfocarbamate de méthyle*

$$C^9H^{11}AzS^2 \quad \text{ou} \quad CH^3(C^6H^5)Az.CS.SCH^3.$$

Obtenu par l'action de l'iodure de méthyle sur le méthylphénylthiosulfocarbamate d'ammonium. J'ai trouvé le point de fusion 81°,5 alors que Bertram, qui avait déjà décrit ce corps, indique 88° (1). Ce corps bout à 311°.

10. *Éthylphénylthiosulfocarbamate d'éthyle*

$$C^{11}H^{15}AzS^2 \quad \text{ou} \quad C^2H^5(C^6H^5)Az.CS.SC^2H^5.$$

J'ai trouvé le point de fusion 68°,5 indiqué par Bernthsen et Friese (2). Ce corps bout à 315°.

Les sels thiosulfocarbamiques d'ammonium qui servent à préparer les corps 9 et 10, sont faciles à obtenir cristallisés; ils se présentent en lamelles losangiques, jaunâtres, peu stables à l'air, peu solubles dans l'eau et l'alcool froids, insolubles dans l'éther. L'ébullition avec l'eau et l'alcool les décompose rapidement; les acides les détruisent instan-

(1) *D. chem. G.*, t. XXV, p. 54.
(2) *Ibid.*, t. XV, p. 568.

tanément avec dégagement de sulfure de carbone, formation de sel ammoniac et de sel d'amine.

11. $C^8H^{12}Az^2S^2$ ou $CH^3(C^6H^5)Az.CS.SAzH^4$.

Analyse : Trouvé : Az, 14,00. Calculé, 14,01.

12. $C^9H^{14}Az^2S^2$ ou $C^2H^5(C^6H^5)Az.CS.SAzH^4$.

Analyse. — Trouvé : Az, 13,21. Calculé : 13,10.

II. — Dérivés des combinaisons sulfocarboniques d'amines primaires.

A. — Dithiouréthanes $RAzH.CS.SR'$ [et $RAz = C(SH)SR'$].

Ces dithiouréthanes résultent de l'action d'une molécule d'éther halogéné sur les combinaisons sulfocarboniques des amines primaires, c'est-à-dire du type

$$RAzH.CS.SAzH^3R.$$

La réaction est la suivante :

$$RAzH.CS.SAzH^3R + XR' = RAzH.CS.SR' + X.AzH^3R.$$

Quand il s'agit d'une amine aromatique on part des sels ammoniacaux, ainsi que l'a indiqué Losanitsch.

Hofmann (1) a montré qu'on les obtenait aussi en condensant les sulfocarbimides avec les mercaptans :

$$RAz:C:S + H.SR' = RAzH.CS.SR'.$$

Cette réaction a l'inconvénient d'exiger la préparation spéciale des deux constituants, souvent d'odeur désagréable. La réaction que j'indique est au contraire fort commode. Pour l'exécuter, il suffit d'opérer comme cela a été indiqué pour la préparation des dérivés d'amines secondaires, en se rappelant que les nouvelles uréthanes ne sont pas distillables ; on se contentera donc de laver à l'eau, puis de sécher sur du chlorure de calcium celles qui sont liquides, ce qui est le cas pour les premiers termes.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XII, p. 362.

Je n'ai préparé qu'un petit nombre de ces sortes d'éthers thiosulfocarbamiques, ayant eu plutôt en vue l'étude de leurs propriétés que celle d'une série indéfinie de corps. D'ailleurs leur existence est formellement évidente par le fait de la préparation des éthers imidodithiocarboniques qu'ils engendrent par réaction avec une nouvelle molécule d'éther halogéné; on trouvera plus loin la description de quatorze de ces éthers qui supposent la formation préalable de l'uréthane génératrice.

J'ai préparé :

1° $C^3H^7AzS^2$ ou $CH^3AzH.CS.SCH^3$, liquide épais, réfringent, dense, cristallisant dans le chlorure de méthyle (trouvé : Az, 11,30 au lieu de 11,58);

2° $C^4H^9AzS^2$ ou $CH^3AzH.CS.SC^2H^5$, liquide un peu plus mobile que le précédent ;

3° $C^9H^{11}AzS^2$ ou $CH^3AzH.CS.S.CH^2C^6H^5$, composé cristallisé en petites lamelles brillantes, fusibles à 49°,5 ; insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, le chloroforme, un peu moins dans l'alcool (trouvé : Az, 7,21 au lieu de 7,11);

4° $C^{14}H^{13}AzS^2$ ou $C^6H^5AzH.CS.SCH^2.C^6H^5$, composé cristallisé déjà obtenu par MM. Fromm et Bloch, à partir du phénylsénevol et du mercaptan benzylique, mais qu'on se procure facilement au moyen du chlorure de benzyle et du phénylthiosulfocarbamate d'ammonium.

Action de la chaleur. — Il y a une remarquable différence entre les éthers dérivés d'amines primaires et ceux qui dérivent des amines secondaires. Tandis que ces derniers distillent sans décomposition, les premiers se scindent, comme l'a montré Hofmann, en sulfocarbimide et mercaptan. J'ai constaté, par exemple, que

$$CH^3AzH.CS.S.CH^2C^6H^5$$

distillait sans se colorer, depuis la température d'ébullition de la méthylsulfocarbimide (119°) jusqu'à celle du

sulfhydrate de benzyle (194°). C'est la réaction inverse de celle d'Hofmann ([1]).

Action de l'ammoniaque et des amines. — En vertu de cette facile scission en sulfocarbimide et mercaptan, il était à prévoir que les bases conduiraient à des sulfourées. En fait, l'ammoniaque, la mono- et la diméthylamine en solution alcoolique, chauffées quelques heures à 100° en tubes scellés avec le méthylthiosulfocarbamate de méthyle (ou d'éthyle), ont donné naissance respectivement aux mono-, di- et triméthylsulfourées avec expulsion de mercaptan : il suffit d'évaporer au bain-marie les substances ayant réagi pour obtenir du premier coup les sulfourées cristallisées; celles que j'ai eues fondaient respectivement à 119°, 62° et 87°; la dernière, c'est-à-dire la triméthylsulfourée, sans recristallisation, a fourni 23,33 pour 100 d'azote au lieu de 23,75 et 26,67 de soufre au lieu de 27,11.

De même l'aniline, par chauffage direct à 180°-200° en tube ouvert, a transformé rapidement le phénylthiosulfocarbamate de méthyle en diphénylsulfourée symétrique avec dégagement de gaz méthylsulfhydrique.

Toutes ces réactions s'effectuent avec des rendements presque théoriques suivant l'équation (R'', R''' étant H ou des radicaux carbonés) :

$$RAzH.CS.SR' + AzH.R''R''' = RAzH.CS.AzR''R''' + HS.R'.$$

Elles constituent une *nouvelle méthode de synthèse des urées sulfurées* mono-, di- (symétriques) et trisubstituées, qui n'exige pas l'isolement du sénevol.

Action de l'anhydride acétique. — Je n'ai essayé cette action que sur les méthylthiosulfocarbamates de méthyle et de benzyle. Le premier donne un liquide *jaune* distil-

---

([1]) D'après M. v. Braun, on peut les distiller dans le vide ou même, pour certains termes, à la pression atmosphérique. *Voir*, à ce sujet, son travail effectué alors que je poursuivais ces recherches (*D. chem. G.*, t. XXXV, p. 3368).

lant à 156°-158° sous 32^{mm}, mais retenant énergiquement une petite dose de méthylthiosulfocarbamate de méthyle, d'où résultent de mauvais nombres à l'analyse.

Le second donne des aiguilles *jaunes*, fusibles à 80°, répondant à la composition

$$CH^3.CO.Az(CH^3).CS.S.CH^2.C^6H^5.$$

Trouvé pour 100 : C, 54,54; H, 5,43; Az, 6,04.
Calculé : C, 55,16; H, 5,47; Az, 5,87.

Ces combinaisons sont peu stables. L'ammoniaque et les alcalis enlèvent rapidement le groupe acétylé. Avec le second produit on récupère très facilement la dithiouréthane primitive, *incolore*, fusible à 49°,5.

Le phénylthiosulfocarbamate de méthyle donne aussi un produit jaune assez instable pour se décomposer par l'eau.

Action des éthers halogénés. — *Voir* à la subdivision suivante B.

Oxydation. — L'oxydation brutale, par l'acide azotique au bain-marie, donne des résultats semblables à ceux que l'on observe avec les dithiouréthanes bisubstituées : la moitié du soufre passe à l'état d'acide sulfurique, l'autre moitié subit le sort d'un mercaptan oxydé dans les mêmes conditions.

L'oxydation plus ménagée, par une solution alcoolique d'iode en présence ou non de potasse, ou par le perchlorure de fer en solution alcoolique, conduit à des résultats fort intéressants : suivant que le radical fixé à l'azote est gras ou aromatique, c'est-à-dire plus ou moins basique, il n'y a pas de réaction, ou bien la dithiouréthane double sa molécule, en perdant 1^{at} d'hydrogène.

Ainsi, le composé $CH^3AzH.CS.S.CH^2.C^6H^5$, est inattaqué par le perchlorure de fer, tandis que l'isomère, le paratolylthiosulfocarbamate de méthyle,

$$\underset{(1)}{CH^3} - \underset{(4)}{C^6H^4} - AzH - CS - SCH^3,$$

donne un produit d'oxydation par perte d'hydrogène. Il en est de même de l'homologue inférieur.

Les produits ainsi engendrés doivent être considérés comme des *disulfures d'isothiurams;* ceci revient à admettre que les uréthanes génératrices ont, non pas la formule aminée ci-dessus, mais une formule *thiolique* :

$$\mathrm{RAz = C\langle^{SH}_{SCH^3}}.$$

On sait que les composés contenant —SH doublent souvent leur molécule avec facilité, en donnant des disulfures — S — S —.

Les nouveaux composés diffèrent des uréthanes par une solubilité moindre et leur point de fusion. Le perchlorure de fer en solution alcoolique est l'oxydant le plus commode.

Le composé phénylique

$$\mathrm{C^{16}H^{16}Az^2S^4} \quad \text{ou} \quad \mathrm{[C^6H^5Az = C(SCH^3)-S-]^2}$$

est en aiguilles légères, incolores, fusibles à 123°.

Analyse. — Trouvé : C, 52,75; H, 4,45; Az, 7,50. Calculé : C, 52,68; H, 4,42; Az, 7,70.

Le composé *p*-tolylique

$$\mathrm{C^{18}H^{20}Az^2S^4} \quad \text{ou} \quad \mathrm{[\underset{(1)}{CH^3}.\underset{(4)}{C^6H^4}Az = C(SCH^3)-S-]^2}$$

est en aiguilles incolores, fusibles à 158°. On y a trouvé 6,95 pour 100 d'azote au lieu de 7,15.

Comme les analyses de ces corps diffèrent fort peu de celles des dithiouréthanes génératrices, il m'a semblé qu'il était de toute nécessité d'établir la variation de poids moléculaire qui résulte de l'oxydation. A cet effet, j'ai soumis à la cryoscopie, dans le benzène, la dithiouréthane

$$\mathrm{C^6H^5Az = C(SH)-SCH^3}$$

et le disulfure d'isothiuram, qui en dérive :

	Dithiouréthane.			Disulfure d'isothiuram.		
Concentration p. 100.	1,35	1,735	2,43	1,713	2,40	4,19
Poids moléculaire...	186	181	192	311	318	326
Poids mol. théorique.		183			364	

On voit que la dithiouréthane conduit au poids moléculaire théorique, et que le disulfure possède un poids moléculaire bien plus grand, quoique non exactement double. Néanmoins, le résultat ne laisse pas de doute sur le doublement de la molécule.

Les nouveaux corps ainsi engendrés appartiennent à une nouvelle catégorie, les *disulfures d'isothiurams*; ils sont aux disulfures de thiurams ce que les éthers imidodithiocarboniques sont aux éthers thiosulfocarbamiques :

$$RR'Az-C\begin{matrix}\nearrow S \\ \searrow SR''\end{matrix} \qquad RAz=C\begin{matrix}\nearrow SR' \\ \searrow SR''\end{matrix}$$

Thiosulfocarbamate. — Éther imidodithiocarbonique.

$$\left[RR'Az-C\begin{matrix}\nearrow S \\ \searrow S-\end{matrix}\right]^2 \qquad \left[RAz=C\begin{matrix}\nearrow SR' \\ \searrow S-\end{matrix}\right]^2$$

Disulfure de thiuram. — Disulfure d'isothiuram.

Tout récemment, M. v. Braun ([1]) a montré comment on pouvait passer des disulfures de thiurams du type

$$\left[RAzH.C\begin{matrix}\nearrow S \\ \searrow S-\end{matrix}\right]^2$$

aux disulfures d'isothiurams. Les expériences que je viens de relater montrent comment on arrive d'emblée à ces mêmes corps à partir des éthers thiosulfocarbamiques à radical azoté aromatique.

Considérations sur la constitution des éthers thiosulfocarbamiques monosubstitués à l'azote. — Ces expériences

([1]) *D. chem. G.*, t. XXXV, 1902, p. 817.

d'oxydation ménagée comportent une conclusion : c'est que les éthers thiosulfocarbamiques dérivés d'amines primaires se rattachent à deux groupes. Ceux qui dérivent des amines grasses se conduisent comme s'ils étaient hydrogénés à l'azote : ceux qui dérivent d'amines peu basiques, comme s'ils l'étaient au soufre, ce qu'expriment les deux schémas :

$$RAzH.CS.SR' \ (I) \quad \text{et} \quad RAz = C(SH)SR' \ (II).$$

C'est la nature plus ou moins acide de R qui implique la formation du groupe thiolique. Outre les expériences précédentes je puis encore citer les suivantes qui concluent dans le même sens :

1° La potasse légèrement alcoolisée ne dissout pas les dérivés d'amines grasses (si toutefois R′ est lui-même un radical non acide) et dissout les dérivés d'amines aromatiques ; ce dernier fait est déjà connu.

2° L'acide azoteux fournit, avec les corps du type (I), des dérivés nitrosés jaunes, donnant la réaction de Liebermann, décolorables par la poudre de zinc et l'acide acétique ; bref, présentant les caractères des dérivés nitrosés proprement dits, tandis qu'il oxyde simplement ceux du type (II), comme le ferait le perchlorure de fer : ainsi

$$C^6H^5Az : C(SH).SCH^3$$

a fourni le disulfure d'isothiuram incolore fusible à 123°, sous l'influence du nitrite de sodium, en présence d'acide acétique et d'alcool (pour dissoudre).

B. — Éthers imidodithiocarboniques, RAz : C(SR′)(SR″).

Comme cela a été indiqué dès le début de ce Mémoire, on peut préparer ces éthers à partir des formocarbothialdines, mais il est infiniment plus simple de partir des sels thiosulfocarbamiques dérivés des amines primaires ou des éthers thiosulfocarbamiques libres, qui en proviennent par la réaction d'une *seule* molécule d'éther halogéné.

Au point de vue de la préparation, on peut distinguer trois cas :

1° Éthers symétriques à radical azoté gras ;

2° Éthers mixtes à radical azoté gras ;

3° Éthers à radical azoté aromatique.

1° *Éthers symétriques à radical azoté gras.* — On peut ici faire toutes les réactions dans le même solvant, sans séparer la dithiouréthane intermédiaire. A cet effet, on dissout 2^{mol} d'amine primaire dans deux ou trois fois leur poids d'alcool très concentré, placé dans un matras ; on y ajoute, peu à peu, 1^{mol} de sulfure de carbone ; la réaction a lieu aussitôt, avec un dégagement de chaleur, que l'on atténue en faisant couler de l'eau sur le matras ; le plus souvent, le sel thiosulfocarbamique cristallise abondamment par refroidissement. Sans tenir compte de cette cristallisation, on ajoute ensuite 2^{mol} du dérivé halogéné (CH^3I, C^2H^5I, etc.), ce qui détermine une nouvelle réaction exothermique due, en réalité, à deux autres réactions successives : formation de l'éther thiosulfocarbamique et transformation de celui-ci en sel de l'éther imidodithiocarbonique :

$$\begin{aligned} RAzH.CS.SAzH^3R + 2XR' &= RAzH.CS.SR' + XR' + X.AzH^3R \\ &= RAz : C(SR')^2, XH + X.AzH^3R. \end{aligned}$$

Le liquide se colore à peine ; au bout de 1 ou 2 heures, la réaction est très avancée. Il serait désastreux de chauffer dans l'espoir de la rendre plus rapide ou plus complète, car on verra plus loin que les sels des éthers imidodithiocarboniques se détruisent facilement en éthers dithiocarboniques et sel d'amine (*Voir* aussi la préparation des dérivés aromatiques).

Cette destruction se fait toujours un peu ; d'autre part, la transformation de l'éther thiosulfocarbamique peut n'être pas totale. Il faut donc séparer les divers corps neutres des sels d'amines et d'éthers imidodithiocarboniques formés. Il n'y a guère que le premier terme qui fournisse

un iodhydrate cristallisé séparable d'emblée; pour tous les autres, on opère de la façon suivante : le liquide ayant réagi est étendu de 4^{vol} à 5^{vol} d'eau; des corps neutres se précipitent à l'état d'huiles, d'autant plus abondamment que l'amine est plus élevée dans la série; on élimine ces corps neutres par une extraction au moyen d'éther, que l'on répète deux ou trois fois, en employant des doses modérées de ce véhicule, car il pourrait s'emparer d'une certaine dose de base (dissociée dans son sel).

On a donc ainsi une liqueur éthérée contenant l'excès de sulfure de carbone (s'il y en a) et de l'éther halogéné, ainsi que les produits neutres, et une liqueur hydroalcoolique, constituée par les sels de l'amine employée et de la base cherchée.

La *liqueur éthérée,* distillée après dessiccation sur le chlorure de calcium, donne d'abord de l'éther chargé d'iodure alcoolique et de produits à odeur infecte. Ce distillat contient du mercaptan, qui, réagissant sur l'iodure, forme constamment, au bout de quelques jours, de beaux cristaux incolores, solubles dans l'eau et l'alcool, qui ne sont autres, si l'on a employé l'iodure de méthyle, que de l'iodure de triméthylsulfine. Ainsi, les cristaux formés dans le distillat des liqueurs éthérées après l'action de l'iodure de méthyle sur les combinaisons sulfocarboniques, de l'allyl- et de l'isobutylamine, ont fourni respectivement 61,6 et 61,81 pour 100 d'iode, alors que la formule $(CH^3)^3S.I$ en exige 62,18 pour 100.

Ensuite il distille des liquides à odeur forte, avec dégagement constant de mercaptan, liquides dont le point d'ébullition est en rapport avec la nature de l'amine et généralement voisin de celui de l'isosulfocyanate qui dérive de cette amine. Je citerai seulement un exemple : l'iodure d'éthyle et l'éthylthiosulfocarbamate d'éthylamine ont donné un liquide bouillant à 130°-140° ; ce liquide, chauffé à 100° en vase clos, avec de l'ammoniaque alcoolique, a donné la sulfourée éthylique $C^2H^5AzH.CS.AzH^2$ (point

de fusion 112°; azote pour 100 : 26,95 au lieu de 26,92).

L'existence de ces divers corps est à prévoir si l'on suppose une réaction incomplète, et si l'on se reporte aux propriétés des éthers thiosulfocarbamiques étudiés précédemment. On a les réactions :

$$\mathrm{RAzH.CS.SR = RAz:C:S + HS.R'},$$
$$\mathrm{HS.R' + 2R'I = (R')^3SI + HI}.$$

La *solution hydroalcoolique*, traitée par un alcali, laisse séparer aussitôt des gouttelettes huileuses; on les rassemble avec un peu d'éther ordinaire, on sèche la solution éthérée sur du chlorure de calcium ordinaire et on la distille; le dérivé imidodithiocarbonique passe à température élevée, accompagné de quelques produits de tête, surtout avec les termes supérieurs; avec les termes inférieurs, le produit est sensiblement pur au premier tour et dépourvu de toute odeur infecte. On peut purifier les liquides obtenus en les dissolvant à froid dans de l'acide chlorhydrique pas trop étendu, filtrant sur un papier mouillé, précipitant la base par un alcali et la redistillant; dans les plus mauvais cas, elle passe dans l'intervalle de quelques degrés.

La liqueur alcaline provenant de la décomposition de le solution hydroalcoolique contient la moitié de l'amine primitive, qu'on peut récupérer. D'une façon générale, ces manipulations sont simples et à rendement élevé.

2° *Éthers mixtes à radical azoté gras.* — Pour préparer ces éthers, il faut séparer préalablement la dithiouréthane (I); on la fait passer en solution éthérée et on la fait réagir avec un léger excès du second éther halogéné différent de celui qui a servi à préparer la dithiouréthane (II). Il est bon de réserver la seconde partie de la préparation pour l'éther halogéné de poids moléculaire moindre parce qu'il réagit plus vite, la première réaction s'effectuant toujours rapidement. Par exemple, pour préparer le méthylimidodithiocarbonate méthyléthylique,

on fera successivement les réactions :

(I) $\begin{cases} CH^3AzH.CS.SAzH^3CH^3 + C^2H^5I \\ \quad = CH^3AzH.CS.SC^2H^5 + I.AzH^3CH^3. \end{cases}$

(II) $\begin{cases} CH^3AzH.CS.SC^2H^5 + CH^3I \\ \quad = CH^3Az : C(SCH^3)(SC^2H^5), HI. \end{cases}$

Au bout d'un certain temps, le sel de la base cristallise; il n'y a plus qu'à le séparer, le dissoudre dans l'eau et le décomposer par une base forte si l'on veut en retirer l'éther imidodithiocarbonique.

3° *Éthers à radical azoté aromatique.* — Pour les préparer on part des dithiouréthanes préalablement isolées. On peut alors les faire réagir comme ci-dessus en solution éthérée sur l'éther halogéné voulu; la réaction est lente, beaucoup plus lente qu'avec les dithiouréthanes à radical azoté gras; au bout de plusieurs jours, elle n'est pas achevée à froid. Cela tient à ce que les nouveaux éthers imidodithiocarboniques sont à peine basiques, comparativement aux précédents; pour preuve je citerai le fait que le sel solide $C^6H^5Az : C(SCH^3)^2, HI$ jeté dans l'eau, s'y résout aussitôt en acide iodhydrique et en gouttelettes huileuses, incolores, de $C^6H^5Az : C(SCH^3)^2$ que le contact d'un cristal de cette substance solidifie aussitôt.

Si, au lieu d'opérer en présence d'éther, on opère dans l'alcool à 95°, vers 50°-70°, on observe des réactions complexes en apparence, mais faciles à expliquer. Par exemple, dans la préparation de l'éther $C^6H^5Az : C(SCH^3)^2$ à chaud, on observe la formation des corps résultant des réactions suivantes :

(1) $C^6H^5AzH.CS.SCH^3 + CH^3I = C^6H^5Az : C(SCH^3)^2, HI,$

(2) $\begin{cases} C^6H^5Az : C(SCH^3)^2, HI + H^2O \\ \quad = C^6H^5AzH^2, HI + CO(SCH^3)^2, \end{cases}$

(3) $\begin{cases} C^6H^5Az : C(SCH^3)^2 + C^6H^5AzH^2, HI \\ \quad = C^6H^5Az : C(SCH^3)AzH.C^6H^5, HI + HS.CH^3, \end{cases}$

(4) $C^6H^5AzH.CS.SCH^3 = C^6H^5Az : C : S + HS.CH^3,$

(5) $2C^6H^5AzH^2 + CO(SCH^3)^2 = CO(AzHC^6H^5)^2 + 2HS.CH^3.$

D'après les proportions de substances trouvées, les trois premières réactions sont prédominantes, les deux dernières très accessoires. Enfin, j'ai pris soin de réaliser séparément la réaction (3); elle s'effectue régulièrement en chauffant le phénylimidodithiocarbonate diméthylique avec l'iodhydrate d'aniline à 150°-180°.

Ces constatations montrent combien l'acide iodhydrique dévie la marche de la réaction par suite de la possibilité de formation de corps plus basiques qu'il tend à saturer. Aussi suffit-il d'opérer en milieu alcalin pour annihiler toutes ces complications; on a vu que les dithiouréthanes aromatiques se dissolvent bien dans l'alcool étendu, additionné de potasse ou de soude. Si l'on admet la formation d'un sel thiolique, on a dès lors, d'une façon sensiblement quantitative :

$$C^6H^5Az : C(SCH^3)SNa + CH^3I$$
$$= C^6H^5Az : C(SCH^3)(SCH^3) + NaI.$$

On retombe ainsi sur une réaction qui fut employée par MM. Fromm et Bloch pour préparer le phénylimidodithiocarbonate dibenzylique [1].

Propriétés. — Les éthers imidodithiocarboniques sont pour la plupart des liquides mobiles, réfringents, parfaitement incolores jusqu'en C^7, à peine jaunâtres au-dessus; ils possèdent une odeur forte, difficile à définir, rappelant, pour les premiers termes de la série grasse, celle de choux cuits, mais se nuançant nettement de l'odeur du radical aminé avec les dérivés butyl-, amyl- et benzyliques. Le phénylimidodithiocarbonate diméthylique est solide.

Ils sont à peu près insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme, l'acide acétique; ils sont même presque toujours miscibles avec

(1) *D. Chem. G.*, t. XXXII, p. 2212.

les liquides organiques. Les lessives alcalines et même les alcalis caustiques ne les altèrent pas.

Leurs points d'ébullition croissent avec la complexité de leur formule, mais beaucoup plus lentement que celle des amines ou des alcools ou phénols correspondants ; en même temps leur densité diminue. Les composés métamériques ont sensiblement même densité et point d'ébullition (comparer 2 et 3 ; 4 et 5 ; 7 et 8 ; 11, 12 et 14) ; le remplacement de $(SCH^3)^2$ par $(SC^2H^5)^2$ élève le point d'ébullition d'une vingtaine de degrés seulement (comparer 1 et 4, 2 et 7, 9 et 10) ; s'il y a déficit d'hydrogène, la densité s'accroît notablement (comparer 4, 5 et 6 ; 10 et 11) ; le coefficient de dilatation entre 0 et 20° est pour tous voisin de 0,00084 (extrêmes 81 et 89).

Voici un Tableau d'ensemble des formules, densités à 0° et points d'ébullition des corps que j'ai préparés :

	Formule.	Constitution.	D^0_4.	Point d'ébu
1...	$C^4H^9AzS^2$	$CH^3Az : C(SCH^3)^2$	1.13827	192°
2...	$C^5H^{11}AzS^2$	$C^2H^5Az : C(SCH^3)^2$	1.08477	201°
3...	»	$CH^3Az : C\langle^{SCH^3}_{SC^2H^5}$	1.0905	205°-207°
4...	$C^6H^{13}AzS^2$	$CH^3Az : C(SC^2H^5)^2$	1.0594	215°
5...	»	$C^3H^7Az : C(SCH^3)^2$	1.0597	219°
6...	$C^6H^{11}AzS^2$	$C^3H^5Az : C(SCH^3)^2$	1.10093	220°-222°
7...	$C^7H^{15}AzS^2$	$C^2H^5Az : C(SC^2H^5)^2$	1.02905	223°-224°
8...	»	$C^4H^9Az : C(SCH^3)^2$	1.0262	225° (iso)
9...	$C^8H^{17}AzS^2$	$C^5H^{11}Az : C(SCH^3)^2$	1.0137	242°-245° (is
10...	$C^{10}H^{21}AzS^2$	$C^5H^{11}Az : C(SC^2H^5)^2$	0.97906	260° (180°, 77^{m}
11...	$C^{10}H^{13}AzS^2$	$C^7H^7Az : C(SCH^3)^2$	1.1610 (?)	210°-220° (60^{m}
12...	»	$CH^3Az : C\langle^{SCH^3}_{S.C^7H^7}$	»	300° (déc.)
13...	$C^9H^{11}AzS^2$	$C^6H^5Az : C(SCH^3)^2$	solide.	300°
14...	$C^{10}H^{13}AzS^2$	$CH^3_{(1)}C^6H^4_{(4)}Az : C(SCH^3)^2$	»	315°

Enfin si l'on compare ces éthers avec les éthers thiosulfocarbamiques Az-bisubstitués au point de vue des points d'ébullition ou densités, on observe que les derniers ont

un point d'ébullition et une densité toujours plus élevés, comme le montrent les données suivantes qu'il suffira de comparer aux précédentes :

Formule.	Constitution.	D_4^0.	Point d'ébul.
$C^4H^9AzS^2$	$(CH^3)^2Az.CS^2.CH^3$	solide	243°
$C^5H^{11}AzS^2$	$(CH^3)^2Az.CS^2.C^2H^5$	1.1255	252
$C^6H^{13}AzS^2$	$(C^2H^5)^2Az.CS^2.CH^3$	1.0977	256
$C^8H^{17}AzS^2$	$(C^3H^7)^2Az.CS^2.CH^3$	1.0475	275
$C^9H^{11}AzS^2$	$\left.\begin{matrix}CH^3\\C^6H^5\end{matrix}\right\rangle Az.CS^2.CH^3$	solide	311

Constitution. — Mes anciennes expériences prises très affirmativement justifient la constitution adoptée. Mais je puis l'appuyer ici sur de nouvelles réactions.

I. — Fonction basique. Sels. Dédoublement par les acides.

Les éthers imidodithiocarboniques à radical azoté gras ou similaire (benzylique) sont solubles dans les liqueurs acides, d'où les alcalis fixes, l'ammoniaque et les carbonates les précipitent; mais ce n'est guère qu'avec les premiers termes qu'on obtient des sels cristallisés à acide minéral. Le premier fournit un iodhydrate $C^4H^9AzS^2, HI$ et un sulfate $C^4H^9AzS^2, SO^4H^2$ fort bien cristallisés; on a aussi des iodhydrates le plus souvent cristallisés lorsqu'on fait réagir l'iodure de méthyle sur les thiosulfouréthanes, mais si on les fait dissoudre dans l'eau, on ne peut le plus souvent les récupérer cristallisés; la précipitation de leur solution alcoolique par l'éther permet aussi quelquefois de les séparer à l'état cristallisé.

Les éthers imidodithiocarboniques à radical azoté gras sont sans action sur le tournesol et la phtaléine; le méthylorange, au contraire, les caractérise comme monoacides. On peut doser les acides des sels par simple titrage alcalimétrique. A cet égard, l'étude du sulfate $C^4H^9AzS^2, SO^4H^2$ est très instructive; la baryte, en pré-

sence du tournesol ou de la phtaléine, y décèle 42,06 pour 100 d'acide sulfurique dans les deux cas, soit la totalité (calculé 42,03 pour 100); tandis que le méthylorange n'en accuse que 21,02, c'est-à-dire exactement la moitié. L'hypothèse que la base est monoacide au méthylorange exigerait précisément la valeur obtenue.

Ces éthers sont donc des *bases faibles;* cela résulte plus directement des recherches calorimétriques faites sur l'iodhydrate $C^4H^9AzS^2,HI$. On a trouvé :

		Cal
Chaleur de dissolution de $C^4H^9AzS^2,HI$ dans 4^l d'eau...		$-7,5$
»	» dans 2^l d'eau...	$-7,4$
Action de KOH sur l'iodhydrate dissous dans 2^l.......		$+4.5$

En faisant abstraction de la variation thermique occasionnée par la dissolution d'une faible fraction de l'éther dans l'eau, on tire des résultats précédents :

$C^4H^9AzS^2$ liq. + HI diss. = $C^4H^9AzS^2,HI$ diss...... $+\ 9^{Cal},2$

$C^4H^9AzS^2$ liq. + HI gaz = $C^4H^9AzS^2,HI$ sol. crist.. $+\ 36^{Cal},2$

Ces chiffres sont d'accord avec la facile dissociation des sels, leur décomposition par les alcalis et l'ammoniaque, l'absence d'action de la base sur la phtaléine et le tournesol; ils la rangent à côté des bases monoacides au méthylorange (aniline et autres).

Mais s'il s'agit d'un éther à radical azoté aromatique, la basicité, affaiblie par le groupe aromatique, devient presque nulle; l'iodhydrate $C^6H^5Az : C(SCH^3)^2,HI$ est acide, non seulement à la phtaléine et au tournesol, mais encore au méthylorange en présence duquel il laisse titrer les $\frac{9}{10}$ au moins de son acide.

Picrates. — Si les acides minéraux ne donnent point facilement de sels solides, l'acide picrique, par contre, engendre avec la plupart des éthers imidodithiocarboniques des sels jaunes bien cristallisés.

Pour les préparer, on mêle la base avec un excès sen-

sible d'une solution éthérée d'acide picrique saturée à froid ; il se produit aussitôt un trouble laiteux qui s'organise plus ou moins rapidement en cristaux, mais qui peut aussi se séparer sous forme d'une huile jaune orangée, parfaitement limpide et fluide pendant des journées. Les picrates des éthers

$$C^4H^9Az, \quad C^5H^{11}Az \quad \text{et} \quad C^6H^5Az:C(SCH^3)^2$$

et celui de l'éther $C^5H^{11}Az:C(SC^2H^5)^2$ ont refusé de cristalliser.

Ces picrates ne se dissolvent que peu dans l'eau; à l'ébullition ils se dissocient, la base étant entraînée par la vapeur. L'alcool, le chloroforme, le benzène et l'éther les dissolvent d'autant plus facilement que leur poids moléculaire est plus élevé — et les trois premiers solvants les dissolvent assez pour que l'addition de la base à leur solution saturée à froid d'acide picrique ne détermine point la séparation du picrate.

Leur formule est $RAz:C(SR')(SR''), C^6H^2(AzO^2)^3OH$, ainsi que je m'en suis assuré en dosant l'acide picrique sous forme de sel ammoniacal, ce qui se fait très simplement en mêlant le picrate dans une capsule tarée avec un excès d'ammoniaque, évaporant au bain-marie (la base est entraînée) et séchant à 100°, ou bien en soustrayant par l'ammoniaque aqueuse l'acide du sel mis en solution éthérée, si la base a un poids moléculaire élevé, c'est-à-dire peu de volatilité.

Action des acides à chaud. — Lors de mes premières recherches sur la base $C^4H^9AzS^2$, j'ai indiqué que l'acide chlorhydrique à 150°-160° en tube scellé la décompose suivant l'équation :

$$CH^3Az:C(SCH^3)^2 + 2H^2O = CO^2 + 2SH.CH^3 + AzH^2CH^3.$$

Mais on peut obtenir un dédoublement bien plus caractéristique en opérant à une température moins élevée. Ce

dédoublement, moins avancé qu'à 150°-160°, s'arrête à la formation de l'éther dithiocarbonique :

$$RAz:C(SR')(SR'') + HCl + H^2O$$
$$= RAzH^2,HCl + CO(SR')(SR'').$$

Il suffit pour le produire de dissoudre la base dans de l'acide chlorhydrique étendu, puis de chauffer au bain-marie bouillant ; au bout de quelques instants, le liquide se trouble, puis se remplit de grosses gouttes huileuses, plus lourdes que l'eau, qui sont l'éther dithiocarbonique. La réaction se fait en quelques heures. La solution aqueuse, évaporée, laisse le chlorhydrate de l'amine qui a servi à constituer l'éther. J'ai soumis à cette réaction les bases suivantes :

$$C^2H^5Az:C(SCH^3)^2;\quad CH^3Az:C(SC^2H^5)^2;$$
$$CH^3Az:C(SCH^3)(S.CH^2.C^6H^5)$$

et obtenu les éthers :

$$CO(SCH^3)^2;\quad CO(SC^2H^5)^2;\quad CO(SCH^3)(S.CH^2.C^6H^5)$$

dont la nature a été établie par leur point d'ébullition et leur facile transformation en urée ordinaire et mercaptan, par l'ammoniaque alcoolique à 100°. Le dernier bout vers 290° en laissant une portion solide, sans doute parce qu'il se scinde en deux produits symétriques.

On a dans cette réaction une *méthode de préparation des éthers* CO(SR)(SR') à partir du sulfure de carbone, suivant un cycle un peu long peut-être, mais dont toutes les phases se font avec des rendements considérables, à peu près théoriques. L'amine, qui est l'élément précieux dans ces réactions, se retrouve en totalité après un cycle qu'il est inutile de transcrire. L'ammoniaque peut d'ailleurs la remplacer comme on le verra lors de l'étude des éthers imidodithiocarboniques non substitués à l'azote.

II. — Action des sels métalliques; sels doubles.

Les sels de quelques métaux lourds exercent sur les éthers imidodithiocarboniques des actions fort remarquables.

Action du chlorure mercurique; chloromercurates. — Ainsi que je l'ai indiqué dans mon premier Mémoire, le chlorure mercurique forme avec la solution chlorhydrique de la base $C^4H^9AzS^2$ un sel double cristallisé dont je n'avais pas déterminé la formule.

Les homologues donnent la même réaction, sauf toutefois certains termes qui donnent des sels incristallisables, parfois tout à fait fluides et conservant cet état pendant plusieurs journées. Enfin, suivant l'excès ou le défaut du sel mercuriel, on peut obtenir plusieurs chloromercurates, tout au moins pour les premiers termes. Ces sels doubles se préparent tous avec la solution aqueuse de sublimé saturée à la température ordinaire et la solution chlorhydrique des bases. Leur formule est

$$RAz : C(SR')(SR''), HCl, n\,HgCl^2 (n = 1, 2 \text{ ou } 3);$$

ils sont insolubles dans l'eau, un peu solubles dans l'alcool, fusibles à des températures inférieures à 200°.

Ce n'est pas tout; soit un sel liquide, celui que donne la base $CH^3Az : C(SC^2H^5)^2$, par exemple; si on l'abandonne au contact des eaux mères pendant plusieurs semaines dans l'attente de le voir cristalliser, on observe effectivement que le liquide se remplit de longues aiguilles; en même temps on remarque une odeur piquante. Mais les cristaux ne contiennent pas d'azote et ne sont autres que le chloromercaptide C^2H^5SHgCl; on y a trouvé : Az, 0,00; Hg, 67,25 et Cl, 12,57 alors que la formule exige Hg, 67,47 et Cl, 11,94. La réaction peut s'exprimer

par la relation :

$$CH^3Az : C(SC^2H^5)^2 + 2HgCl^2 + H^2O$$
$$= CH^3Az : CO + 2HCl + 2C^2H^5SHgCl.$$

L'odeur piquante est due à l'existence momentanée de carbimide.

Cette formation tardive de chloromercaptide mercurique a été observée également avec d'autres huiles; on peut la rendre très rapide en opérant à chaud en présence d'un peu d'alcool. Il se forme alors très vite un précipité cristallisé; les bases CH^3Az: et $C^4H^9Az : C(SCH^3)^2$ ont donné des précipités contenant respectivement 70,56 et 70,1 pour 100 de Hg alors que la formule CH^3SHgCl exige 70,80. Il s'ensuit que les chloromercurates ne sauraient être préparés à chaud.

Iodomercurates. — La même observation ne s'étend pas aux iodomercurates qui paraissent être plus stables. On forme ces sels doubles en faisant réagir une solution de base sous forme d'iodhydrate ou de tout autre sel, sur une solution très concentrée d'iodomercurate de potassium, ce qui détermine la formation d'un précipité déjà cristallin, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se sépare sous forme de magnifiques aiguilles jaunes, d'un grand éclat. On les obtient aussi par l'action de l'iodure de potassium sur les chloromercurates en présence d'alcool. Leur formule est

$$RAz : C(SR')(SR''),HI,HgI^2.$$

Quelques termes supérieurs sont huileux.

Action du chlorure de platine; chloroplatinates. — Cette tendance à former des sels persistant dans leur état liquide, signalée à plusieurs reprises, disparaît dans les chloroplatinates. En ajoutant une solution concentrée de

chlorure de platine aux solutions des bases dans de l'acide chlorhydrique étendu d'un peu d'eau, les bases

$$CH^3Az;\quad C^2H^5Az;\quad C^3H^7Az:\quad C^3H^5Az:C(SCH^3)^2$$

et

$$CH^3Az;\quad C^2H^5Az:C(SC^2H^5)^2$$

donnent aussitôt des sels cristallisés; les bases

$$C^4H^9Az \quad \text{et} \quad C^5H^{11}Az:C(SCH^3)^2$$

donnent une huile rouge qui cristallise en moins d'une minute; enfin

$$C^6H^5CH^2Az:C(SCH^3)^2 \quad \text{et} \quad C^5H^{11}Az:C(SC^2H^5)^2,$$

une huile qui demande plusieurs minutes pour cristalliser. Je rappelle ces circonstances pour montrer que l'état huileux des sels minéraux, des picrates, des chloro- et iodomercurates, paraît bien être une propriété réelle en relation avec la complication moléculaire.

Tous ces chloroplatinates sont du type $B^2,PtCl^6H^2$; ils sont très peu solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusibles à des températures relativement basses et moussent à quelques degrés au-dessus de leur point de fusion.

Quand on les prépare, il faut se hâter de les séparer du milieu générateur, de les essorer et de les sécher dans le vide, car si on les laisse au contact de la solution mère, ils ne tardent pas à se transformer suivant des réactions analogues à celles que présentent les chloromercurates.

Action de l'azotate d'argent. — Ce sel donne des réactions extrêmement nettes en ce sens qu'il ne contracte de combinaison qu'avec le mercaptan, sans s'allier ni à la base primitive, ni à l'amine qui en résulte.

Sa solution aqueuse ajoutée à une solution alcoolique ou nitrique d'un éther quelconque y forme aussi un précipité jaune vif, souvent cristallisé, en même temps que le

liquide devient plus acide et prend une odeur insupportable, vive et irritante, attribuable à l'éther isocyanique :

$$RAz:C(SR')^2 + 2AzO^3Ag + H^2O$$
$$= RAzCO + 2AgSR' + 2AzO^3H.$$

Cette réaction est plus rapide si l'on chauffe; suivant la proportion relative de l'azotate d'argent et de la base, ou, plus exactement, suivant la vitesse de décomposition qui met en présence des doses variables de mercaptide formé et d'azotate d'argent non détruit, on a, soit le mercaptide pur, soit une combinaison de ce mercaptide avec l'azotate d'argent (sels doubles analogues aux acétylures et aux sulfures complexes).

III. — Oxydation et réduction.

L'acide nitrique oxyde les éthers imidodithiocarboniques sans donner trace d'acide sulfurique (si toutefois le mercaptan qui en dérive ne subit pas d'oxydations spéciales, comme cela arrive avec les dérivés benzyliques). La réaction est quantitativement la suivante :

$$RAz:C(SR')^2 + 2H^2O + 6O = RAzH^2 + 2R'.SO^3H + CO^2.$$

Il se forme l'acide sulfonique correspondant à l'iodure employé, l'amine primitive est régénérée et le carbone provenant du sulfure de carbone reparaît sous forme de CO^2. Cela se lit sur la formule de constitution.

Pour effectuer cette oxydation, on mêle l'éther imidé avec son volume d'eau et l'on y ajoute de l'acide nitrique pur, en agitant; le produit se dissout, puis s'oxyde en dégageant des vapeurs rutilantes; on termine au bain-marie en ajoutant un grand excès d'acide dont on répète au besoin les affusions; on évapore à fond pour chasser l'acide nitrique; on ajoute enfin du carbonate de baryum ou de l'eau de baryte pour avoir des sels barytiques. Dans

le premier cas, on n'a pas tout l'acide sulfonique, l'autre partie étant à l'état de sulfonate d'amine qu'on retrouve dans les eaux mères quand on précipite le sel barytique par l'alcool ; dans le second cas, avec un excès de baryte, on a tout l'acide sulfonique et l'on peut, par distillation, régénérer l'amine pour la caractériser : on enlève ensuite l'excès de baryte par le gaz carbonique, on concentre et l'on fait cristalliser en s'aidant au besoin d'alcool. Les éthers :

$$(1)\ CH^3Az:C(SCH^3)^2;\quad (2)\ C^2H^5Az:C(SCH^3)^2;$$
$$(3)\ C^4H^9Az:C(SCH^3)^2;\quad (4)\ C^5H^{11}Az:C(SCH^3)^2;$$
$$(5)\ CH^3Az:C(SC^2H^5)^2$$

ont été soumis à l'oxydation. Les quatre premiers ont donné des sels dont la teneur en baryum après dessiccation à l'étuve fut trouvée respectivement de :

(1) 41,73; (2) 41,83; (3) 41,64; (4) 41,74 pour 100,

alors que la formule $(CH^3.SO^3)^2Ba$ exige 41,94 (1). Le cinquième éther a conduit à l'éthane-sulfonate de baryum $(C^2H^5SO^3)^2Ba + H^2O$. Trouvé : H^2O, 5,08; C, 12,78; H, 3,39; Ba, 36,67. Calculé : H^2O, 4,83; C, 12,85; H, 3,23; Ba, 36,77.

Enfin, dans le premier et le cinquième éther la méthylamine formée a été caractérisée par son picrate; dans le quatrième, l'amylamine l'a été par l'analyse de son chlorhydrate et de son chloroplatinate. Trouvé respectivement 28,42 pour 100 de Cl et 33,55 pour 100 de Pt, au lieu de 28,68 et 33,39.

L'hydrogénation effectuée par le sodium sur une solution alcoolique d'un éther imidodithiocarbonique trans-

(1) Le méthylsulfonate de baryum peut contenir des quantités d'eau de cristallisation variables : $\frac{1}{2}$, 1, 1 $\frac{1}{2}$ H^2O suivant la concentration de l'alcool précipitant et la température.

forme celui-ci en une amine secondaire méthylée et en mercaptide de sodium, suivant une équation où le carbone central entre en jeu :

$$RAz : C(SR')^2 + 2H^2 + 2Na = RAzH.CH^3 + 2NaS.R'.$$

Ainsi l'éther $CH^3Az : C(SCH^3)^2$ a fourni de la diméthylamine (fusion du picrate à 155°) et du méthylmercaptide de sodium, lequel a été transformé en milieu acide, en présence de $HgCl^2$, en chloromercaptide mercurique CH^3SHgCl (trouvé : Hg, 71,38 au lieu de 70,82). Les éthers $C^5H^{11}Az : C(SCH^3)^2$ et $C^2H^5Az : C(SC^2H^5)^2$ ont donné des réactions tout à fait pareilles.

Tels sont les caractères généraux des éthers imidodithiocarboniques. Ils s'accordent complètement avec la constitution que je leur attribue.

IV. — Étude individuelle des éthers.

1. $C^4H^9AzS^2$ ou $CH^3Az : C(SCH^3)^2$. — Voir *Ann. Chim. et Phys.* (*loc. cit.*).

Les densités ont été trouvées

$$d_4^0 = 1,13827; \qquad d_4^{11} = 1,12831.$$

Iodhydrate B.HI. — Sel neutre au méthylorange, cristallisant lors de la préparation et pouvant recristalliser dans l'alcool à 95° en beaux prismes incolores de grande dimension, très soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'éther, fusible à 142° avec décomposition, s'altérant lentement à l'air en prenant une couleur rouge et une odeur désagréable.

Sulfate acide $B.SO^4H^2$. — Obtenu en ajoutant, goutte à goutte, l'acide sulfurique pur à une solution de la base dans l'alcool absolu, essorant, lavant à l'alcool et à l'éther; ce dernier liquide le précipite de sa solution alcoolique

avec la même composition. Il cristallise en prismes à quatre pans, apointis aux extrémités, incolores et inodores, fusibles à 144° en un liquide limpide qui cristallise par refroidissement. Voir plus haut son action sur les réactifs colorés.

Picrate $B.C^6H^3Az^3O^7$. — Cristaux jaunes de forme rectangulaire ou hexagonale allongée, fusibles entre 118° et 122°. Analyse : trouvé, acide picrique 63,6 pour 100 au lieu de 62,9.

Chloromercurates : 1° $B, HCl, HgCl^2$. — Obtenu en ajoutant une dose insuffisante de $HgCl^2$ à la solution chlorhydrique de la base ; il se forme un trouble laiteux qui s'organise en petits prismes blancs, fusibles à 122°. Analyses : trouvé, Az, 3,10 ; Hg, 45,36 ; Cl, 23,81 ; calculé, Az, 3,17 ; Hg, 45,22 ; Cl, 24,01.

2° $B, HCl, 3HgCl^2$. — Obtenu avec un excès de sublimé. Il forme de longues aiguilles blanches, fusibles à 154°. Analyses : trouvé, Az, 1,59 ; Hg, 60,50 ; Cl, 25,05 ; calculé, Az, 1,43 ; Hg, 60,98 ; Cl, 25,18.

Iodomercurate B, HI, HgI^2. — Belles et longues aiguilles prismatiques, brillantes, jaune d'or, fusibles à 134°-135°, insolubles dans l'eau et l'éther, solubles dans l'alcool bouillant. Analyses : trouvé, Az, 1,90 ; Hg, 27,48 ; I, 52,41 ; calculé, Az, 1,95 ; Hg, 27,91 ; I, 53,07.

Chloroplatinate $B^2, PtCl^6H^2$. — Il fond à 180° et mousse aussitôt.

2. $C^5H^{11}AzS^2$ ou $C^2H^5Az : C(SCH^3)^2$. — Liquide incolore, d'odeur semblable à celle du précédent, bouillant à 201° ; $d_4^0 = 1,08477$; $d_4^{18,5} = 1,0671$. Analyses : trouvé, S, 41,8 ; Az, 9,30 ; calculé, S, 42,95 ; Az, 9,40.

Picrate $B.C^6H^3Az^3O^7$. — Aiguilles striées ou prismes inclinés (dans l'alcool), fusibles à 130°. Analyse : trouvé, acide picrique, 60,5 ; calculé : 60,6.

Chloromercurates 1° $B, HCl, HgCl^2$. — Aiguilles in-

colores, fusibles à 112°-113°. Analyses : trouvé, Az, 3,03, 3,06 ; Hg, 42,90 ; calculé : Az, 3,06 ; Hg, 43,8.

2° B, HCl, 3 Hg Cl^2. — Cristaux fusibles à 114°-115°. Analyse : trouvé, Az, 1,55 ; Hg, 60,60 ; calculé : Az, 1,40 ; Hg, 60,13. J'ai aussi obtenu une fois un chloromercurate intermédiaire B, HCl, 2 Hg Cl^2, fusible à 88°.

Iodomercurate B, HI, Hg I^2. — Belles aiguilles brillantes, jaunes, fusibles à 134°. Analyses : trouvé, Az, 1,85 ; Hg, 26,62 ; calculé, Az, 1,91 ; Hg, 27,33.

Chloroplatinate B^2, Pt Cl^6H^2. — Cristaux orangé pâle, fusibles à 150° en moussant aussitôt. Analyse ; trouvé : 27,98 au lieu de 27,51.

3. $C^5H^{11}AzS^2$ ou $CH^3Az : C(SCH^3)(SC^2H^5)$. — Liquide bouillant d'une façon moins fixe que les composés symétriques, à 205°-207° ; $d_4^0 = 1,0905$; $d_4^{20} = 1,0741$.

Iodhydrate B, HI. — Ce sel se forme à l'état solide par réaction de l'iodure de méthyle sur $CH^3AzH.CS.SC^2H^5$. Il se présente en cristaux incolores, très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool absolu, d'où l'éther le précipite sous forme d'une huile incolore cristallisable par amorçage ou friction ; il fond entre 75°-77° après s'être déjà coloré vers 60°-65°. Sa solution aqueuse ne le laisse plus cristalliser. Un titrage acidimétrique par la baryte en présence de la phtaléine y décèle 46,06 d'acide iodhydrique, alors que la formule exige 46,13.

Picrate B.$C^6H^3Az^3O^7$. — Prismes jaunes, allongés, ayant tendance à s'accoler, fusibles à 103°. Analyse ; trouvé : acide picrique, 60,58 ; calculé ; 60,58.

Chloromercurates. — Le chloromercurate à moindre teneur en mercure est huileux ; avec un excès de bichlorure, on obtient un chloromercurate cristallisé, fondant peu nettement vers 83°, correspondant à B, HCl, 2 Hg Cl^2. Trouvé, Az, 2,01 ; calculé, 1,93.

Iodomercurate B.HI.HgI^2. — Recristallisé dans l'alcool,

il se présente en longues aiguilles jaunes, fusibles à 100°. Analyse : trouvé, Hg, 27,36; calculé, 27,28.

Chloroplatinate $B^2.PtCl^6H^2$. — Il cristallise dès sa formation et fond en bouillonnant à 163°. Analyse : trouvé, Pt, 29,2; calculé, 27,5 (le sel était un peu décomposé).

4. $C^6H^{13}AzS^2$ ou $CH^3Az:C(SC^2H^5)^2$. — Liquide incolore bouillant à 215°; $d_4^0 = 1,0594$; $d_4^{12} = 1,0489$. Analyse : trouvé, Az, 8,71; S, 39,11; 38,86; calculé : Az, 8,60; S, 39,17.

Picrate $B,C^6H^3Az^3O^7$. — Huile jaune se changeant du jour au lendemain en longues aiguilles jaunes fusibles à 79°-81°. Dans l'alcool, il cristallise en prismes courts, d'apparence clinorhombique.

Chloromercurates. — Huileux.

Iodomercurate B,HI,HgI^2. — Forme d'abord une huile orangée qui se prend assez rapidement en cristaux jaunes, fusibles à 64°. Analyse : trouvé, Hg, 27,02; I, 50,00; calculé, Hg, 26,88; I, 51,07 (I est faible, les cristaux ayant été lavés un peu longuement).

Chloroplatinate $B^2,PtCl^6H^2$. — Cristaux orangés, pâles, fusibles à 161° en moussant. Trouvé, Pt, 27,00; calculé, 26,48.

5. $C^6H^{13}AzS^2$ ou $CH^3.CH^2.CH^2Az:C(SCH^3)^2$. — Liquide incolore, bouillant à 219°; $d_4^0 = 1,0597$; $d_4^{16,5} = 1,0451$. Trouvé, Az, 8,40; calculé, 8,58.

Picrate $B,C^6H^3Az^3O^7$. — Il forme d'abord une huile, puis se transforme en gros cristaux, fusibles à 96° et recristallisant facilement par le refroidissement.

Chloromercurates : 1° $B,HCl,HgCl^2$. — Ce sel double se précipite au premier abord sous forme d'une huile incolore qui se concrète rapidement en cristaux fusibles à 92°. Analyses : trouvé, Az, 3,09; Hg, 42,10; calculé : Az, 2,98; Hg, 42,53.

2° $B,HCl,2HgCl^2$. — Cristaux fusibles à 87°-88°. Analyses : trouvé, Az, 2,07 ; Hg, 53,20 ; 53,22 ; calculé, Az, 1,90 ; Hg, 53,98. Il est possible qu'un peu du premier sel double les souille.

Iodomercurate B, HI, HgI^2. — Belles aiguilles jaunes, brillantes, fusibles à 90° et même au-dessous, sous l'eau chaude. Trouvé, Hg, 26,55 ; calculé : 26,88.

Chloroplatinate $B^2, PtCl^6H^2$. — Cristaux orangés fusibles à 151°. Trouvé : Pt, 26,46 ; calculé : 26,48.

6. $C^6H^{11}AzS^2$ ou $CH^2:CH.CH^2.Az:C(SCH^3)^2$. — Huile incolore, bouillant à 220°-222°, se colorant à la longue, ce que ne font pas les éthers saturés ; $d_4^0 = 1,10093$; $d_4^{21} = 1,08273$. Analyses : trouvé, Az, 8,85 ; S, 40,07 ; calculé, Az, 8,71 ; S, 39,76.

Picrate $B.C^6H^3Az^3O^7$. — Il se sépare d'abord sous forme d'une huile visqueuse orangée, qui ne cristallise qu'au bout d'un quart d'heure en donnant de gros prismes allongés. L'alcool les dissout et les abandonne en lames parallélogrammiques, presque rectangulaires, fusibles à 72°.

Chloromercurates. — Huileux.

Iodomercurate B, HI, HgI^2. — Belles aiguilles jaune d'or, fusibles à 103°-104°.

Chloroplatinate $B^2, PtCl^6H^2$. — Fond à 145° et mousse aussitôt. J'y ai trouvé 1 pour 100 de platine de plus que la dose théorique ; ceci tient sans doute à ce que ce chloroplatinate se décompose très vite.

7. $C^7H^{15}AzS^2$ ou $C^2H^5Az:C(SC^2H^5)^2$. — Liquide à peine jaune, bouillant à 223°-224° ; $d_4^0 = 1,02905$, $d_4^{19,2} = 1,01248$. Analyses : trouvé, Az, 7,89 ; S, 35,66 ; calculé, Az, 7,91 ; S, 36,16.

Picrate. — Bien cristallisé en prismes inclinés, fusibles à 101°.

Chloromercurates. — Liquides.

Iodomercurate. — Liquide d'abord, mais se changeant en moins d'une heure en cristaux jaunes facilement fusibles.

Chloroplatinate $B^2, PtCl^6H^2$. — Cristaux fusibles à 133°, et moussant à 135°, contenant 25,70 pour 100 de Pt; calculé : 25,51.

8. $C^7H^{15}AzS^2$ ou $(CH^3)^2CH.CH^2.Az:C(SCH^3)^2$. — Liquide incolore à odeur légèrement nuancée d'alcool butylique, bouillant à 225°; $d_4^0 = 1,0262$; $d_4^{16} = 1,0126$. Trouvé, Az, 7,97; calculé, 7,91.

Picrate. — Huile jaune, mobile, qui n'a pas cristallisé.

Chloromercurate $B, HCl, HgCl^2$. — Précipité d'abord huileux, se transformant en cristaux bien nets, fusibles à 119°. Analyses : trouvé, Az, 2,88; Hg, 40,99; calculé : Az, 2,89; Hg, 41,30.

Chloroplatinate $B^2, PtCl^6H^2$. — Cristaux orangés, fusibles à 132° et moussant aussitôt. Trouvé, Pt, 25,37; calculé : 25,51,

9. $C^8H^{17}AzS^2$ ou $(CH^3)^2CH.CH^2.CH^2.Az:C(SCH^3)^2$. — Liquide un peu jaunâtre, d'odeur nettement amylique, bouillant à 242°-245°; $d_4^0 = 1,0137$; $d_4^{16} = 1,0008$. Trouvé : Az, 7,50; calculé : 7,33.

Picrate, chloromercurate, iodomercurate. — Huileux.

Chloroplatinate $B^2, PtCl^6H^2$. — Cristaux fusibles à 146°, en moussant, se formant d'abord sous l'état huileux. Trouvé, Pt, 24,59; calculé, 24,61.

10. $C^{10}H^{21}AzS^2$ ou $(CH^3)^2CH.CH^2.CH^2Az:C(SC^2H^5)^2$. — Liquide semblable au précédent, bouillant vers 260° sous la pression normale, entre 175° et 180° sous 77mm; $d_4^0 = 0,97906$; $d_4^{18} = 0,9648$. N'a peut-être pas été obtenu bien pur. Trouvé, Az, 7,08; calculé, 6,40.

Chloroplatinate $B^2, PtCl^6H^2$. — Huile, puis cristaux

orangés, fusibles à 123°, bouillonnant à 125°. Trouvé : Pt, 22,71 ; calculé : 22,97.

11. $C^{10}H^{13}AzS^2$ ou $C^6H^5.CH^2.Az:C(SCH^3)^2$. — Liquide un peu jaune, d'odeur benzylique, bouillant à 210°-220° sous 60mm ; il a fourni 6,83 d'azote au lieu de 6,64 ; $d_4^0 = 1,161$.

Picrate $B.C^6H^3Az^3O^7$. — Précipité visqueux s'organisant assez vite en beaux cristaux de section parallélogrammique, fusibles à 127°. Analyse : trouvé, acide picrique, 52,7 ; calculé, 52,05.

Chloroplatinate $B^2,PtCl^6H^2$. — Cristaux très petits, formant une masse beaucoup plus pâle que les précédents chloroplatinates. Trouvé, Pt, 23,95 ; calculé, 23,44.

12. $C^{10}H^{13}AzS^2$ ou $CH^3Az:C(SCH^3)(SCH^2.C^6H^5)$. — Séparée de son iodhydrate et séchée sur la potasse solide, cette base forme une huile à peine odorante, distillant vers 300° en s'altérant. Trouvé, Az, 6,49 ; calculé, 6,64.

Iodhydrate B.HI. — Beaux cristaux en lames parallélipipédiques, incolores, rougissant à l'air, fusibles à 106°, après s'être colorés vers 90°, obtenus en faisant réagir l'iodure de méthyle sur une solution éthérée de Az-méthylthiosulfocarbamate de benzyle. Analyses : trouvé, Az, 4,21 ; HI (par acidimétrie), 38,14 ; calculé, Az, 4,17 ; HI, 37,70.

Picrate $B.C^6H^3Az^3O^7$. — Huileux d'abord, puis cristallisé, fusible entre 110°-112°. Trouvé, acide picrique, 52,25 ; calculé, 52,05.

Chloro- et iodomercurates. — Huileux.

Chloroplatinate $B^2,PtCl^6H^2$. — Poudre jaune orangé, cristalline, fusible vers 140°. Trouvé, Pt, 23,40 ; calculé, 23,42.

13. $C^9H^{11}AzS^2$ ou $C^6H^5Az:C(SCH^3)^2$. — Ce composé bout à 300° et se solidifie par refroidissement. L'alcool l'abandonne en magnifiques prismes allongés ressem-

blant à du menthol, faiblement odorants, fusibles à 36°. Analyses : trouvé, Az, 7,04; C, 54,37; H, 5,54; calculé, Az, 7,11; C, 54,75; H, 5,62.

Iodhydrate B,HI. — Ce sel fond mal vers 110°-120° et bouillonne vers 130°. Il se colore rapidement à l'air. On y a trouvé par la baryte en présence de phtaléine 39,49 pour 100 d'acide iodhydrique alors que le calcul exige 39,33. Il est dissociable par l'eau.

Picrate. — Visqueux, dissociable par l'eau.

14. $C^{10}H^{13}AzS^2$ ou $CH^3_{(1)}-C^6H^4_{(4)}-Az:C(SCH^3)^2$. — Liquide bouillant net à 315°, ne cristallisant pas dans le chlorure de méthyle. Trouvé, Az, 6,61; calculé, Az, 6,64.

III. — Dérivés du thiosulfocarbamate d'ammonium.

A. — Éthers thiosulfocarbamiques ou dithiouréthanes $AzH^2.CS.SR$.

On obtient les dithiouréthanes de cet ordre en faisant réagir les éthers halogénés sur le thiosulfocarbamate d'ammonium :

$$AzH^2.CS.SAzH^4 + RX = AzH^2.CS.SR + AzH^4X.$$

Avant mes recherches, les éthers connus de cette catégorie étaient les éthers éthylique et isopropylique. L'éther éthylique fut préparé en 1863 par Jeanjean, de Montpellier, en fixant l'hydrogène sulfuré sur le sulfocyanate d'éthyle chauffé à 100° [1] :

$$Az \equiv C.SC^2H^5 + H^2S = AzH^2.CS^2.C^2H^5.$$

Conrad et Salomon confirmèrent cette réaction en 1874,

---

[1] *Procès-verbaux de l'Acad. de Montpellier*, t. XII, 1863, p. 26. Cf. *Dict. de Wurtz*, t. III, p. 89.

et montrèrent qu'une légère pression la favorise [1]; c'est ce même procédé qu'employa Gerlich, en 1875, pour obtenir l'isopropyldithiouréthane [2]. L'emploi du gaz sulfhydrique rend cette préparation sûrement moins commode que celle qui consiste à partir du thiosulfocarbamate d'ammonium.

Préparation. — A cause de la complexité de la réaction du sulfure de carbone sur l'ammoniaque, il faut partir du thiosulfocarbamate d'ammonium cristallisé. On le met en suspension dans l'alcool à 95° et l'on ajoute la quantité voulue de l'éther halogéné; la réaction se fait à froid avec dégagement de chaleur; on la complète, au besoin, en chauffant pendant quelques instants sur un bain-marie; on ajoute quelques volumes d'eau pour précipiter la nouvelle combinaison; avec les premiers termes, une extraction complémentaire avec de l'éther ordinaire s'impose pour enlever ce que la solution hydroalcoolique a retenu.

Propriétés. — Tous ces éthers ont une tendance marquée à bien cristalliser; leur point de fusion est peu élevé. Ils ne distillent pas à la pression ordinaire, mais se décomposent avec production de substances volatiles à odeur infecte parmi lesquelles on trouve un peu d'hydrogène sulfuré et d'éther sulfocyanique et beaucoup de sulfure de carbone et de mercaptan.

Ils sont à peu près insolubles dans l'eau, très solubles dans les dissolvants organiques usuels : éther, alcool, benzène, chloroforme; l'éther de pétrole les dissout moins.

Action des solutions alcalines. — Jeanjean a indiqué que l'ammoniaque et la potasse alcooliques donnaient un sulfocyanate et du mercaptan; il est de même des amines primaires et secondaires, ainsi que je m'en suis assuré. Il

---

(1) *J. f. prakt. Chem.*, t. X, p. 28.
(2) *Liebig's Annalen,* t. CLXXVII, p. 82.

ne se forme pas les urées que l'on pouvait attendre, mais les sulfocyanates isomères :

$$AzH^2.CS.SR + HAzR'R'' = Az \equiv C.SH, AzHR'R'' + HS.R.$$

Les alcalis fixes réagissent presque instantanément à froid.

Réduction. — Effectuée par le sodium et l'alcool absolu, la réduction est illusoire comme on pouvait s'y attendre; même on observe le dégagement du mercaptan dès le début avant que tout l'alcoolate nécessaire soit formé pour engendrer un sulfocyanate et un mercaptide :

$$AzH^2CS.SCH^3 + Na = Az \equiv C.SNa + H + HS.CH^3.$$

Oxydation. — Comme avec les autres dithiouréthanes, on obtient de l'acide sulfurique (S du CS) et les produits d'oxydation du groupe SR.

Action des chlorures et anhydrides d'acides : acidyldithiouréthanes. — L'anhydride acétique réagit avec une grande facilité sur les dithiouréthanes non substituées à l'azote, en donnant des dérivés acétylés jaunes. La réaction s'effectue à la température du bain-marie; elle fournit des dérivés identiques à ceux que l'on obtient en condensant l'acide thioacétique avec les éthers sulfocyaniques, suivant une réaction due à Chanlaroff [1] et développée récemment par MM. H. Wheeler et H. Merriam [2].

$$CH^3.CO.SH + Az \equiv C.SR = CH^3.CO.AzH.CS.SR..$$

Le chlorure d'acétyle réagit moins rapidement. L'anhydride benzoïque et le chlorure de benzoyle réagissent bien ; il en est de même du chlorure d'isovaléryle et vraisembla-

---

(1) *D. chem. G.*, t. XV, p. 1987.
(2) *Ann. chem. Soc.*, t. XXIII, p. 283; *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. XXVI, p. 677.

blement des autres chlorures ou anhydrides d'acides. J'ai ainsi reproduit

$$CH^3CO.AzH.CS^2.CH^3;\ CH^3CO.AzH.CS^2.C^2H^5;$$
$$CH^3CO.AzH.CS^2.CH^2.C^6H^5;\ C^6H^5CO.AzH.CS^2CH^3.$$

et leur ai trouvé les points de fusion respectifs, 119°, 123°, 135°-137°, 135°, identiques à ceux des corps décrits par les chimistes américains.

Le dérivé isovalérique $(CH^3)^2CH.CH^2.CO.AzH.CS^2.CH^3$ non décrit, cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 87°; trouvé : Az pour 100, 7,40; calculé : 7,34.

Comme l'ont indiqué MM. Wheeler et Merriam, ces dérivés acidylés se dissolvent dans les alcalis, même assez dilués. La solution alcaline donne avec l'iode un précipité blanc cristallin de disulfure, par exemple :

$$[CH^3.CO.Az : C(SCH^3).S.]^2$$

si l'on part de l'acétylthiosulfocarbamate de méthyle. Je n'ai pas approfondi ces recherches, M. v. Braun ayant aussi étudié les disulfures d'isothiuram. Elles montrent toutefois que ces dithiouréthanes à radical acide doublent leurs molécules comme celles qui dérivent des amines aromatiques. Toutefois, il y a une différence : elles ne réagissent pas avec l'iode seul, les sels ferriques et l'acide azoteux.

Si l'on s'en tient à l'absence de réaction de l'acide azoteux et à la solubilité dans les alcalis, on est plutôt conduit à attribuer aux acidyldithiouréthanes la formule dithiolique $RCO.Az : C(SH)(SR')$ que $RCO.AzH.CS.SR'$.

Mais il faut alors admettre que le groupe SH ne s'oxyde pas par l'iode. Au contraire, il est facile de constater que l'acide iodhydrique (HCl + KI) ramène le disulfure ci-dessus à l'état d'acidyldithiouréthane avec séparation

d'iode :

$$[R.CO.Az : C(SR').S]^2 + 2HI = 2RCO.Az : C(SR')SH + I^2.$$

Si la réaction inverse de celle-ci a lieu en milieu alcalin, c'est qu'elle s'accroît de la différence des chaleurs de neutralisation de l'acidyldithiouréthane et de l'acide iodhydrique.

Les éthers halogénés ne réagissent pas sur les acidyldithiouréthanes libres; au contraire, l'anhydride acétique décompose les sels des éthers imidodithiocarboniques non substitués à l'azote (*voir* plus loin). Si l'on opère en milieu alcalin, comme l'ont fait MM. Wheeler et Merriam, on obtient les éthers acidylimidodithiocarboniques.

Description des éthers ou dithiouréthanes.

1. $C^2H^5AzS^2$ ou $AzH^2.CS.SCH^3$. — Ce corps cristallise en prismes incolores légèrement odorants, fusibles à 40°-42°. Analyse : trouvé, Az, 12,95; calculé : 13,10.

2. $C^3H^7AzS^2$ ou $AzH^2.CS.SC^2H^5$. — Ce composé, le premier connu, fond à 42° et cristallise en grandes lames parallélogrammiques. Il est identique à celui de Jeanjean.

3. $C^4H^9AzS^2$ ou $AzH^2.CS.SCH^2.CH^2.CH^3$. — Il fond à 58° et cristallise en prismes transparents, unioliques, légèrement tronqués. Analyse : trouvé, Az, 10,46; calculé : 10,39.

4. $C^4H^9AzS^2$ ou $AzH^2.CS.S.\dot{C}H(CH^3)^2$. — Il cristallise en lames rectangulaires, fusibles à 96°-97°, comme le corps préparé par Gerlich avec l'hydrogène sulfuré et le sulfocyanate d'isopropyle.

5. $C^8H^9AzS^2$ ou $AzH^2.CS.S.CH^2.C^6H^5$. — Ce corps cristallise de sa solution éthérée en gros prismes fusibles à 90°. Il est moins soluble que les précédents dans l'alcool et se sépare en grande partie à l'état cristallisé lors de la

préparation; les eaux mères en fournissent encore par addition d'eau. Analyse : trouvé, Az, 7,46; calculé : 7.66.

6. $C^8H^8O^2Az^2S^2$ ou $AzH^2.CS.SCH^2_{(1)}-C^6H^4_{(4)}-AzO^2$. — Il cristallise en petits prismes d'apparence bioblique et fond à 135°. Analyse : trouvé, C, 41,84; H, 3,53; calculé : C, 42,05; H, 3,53.

Les dérivés méthylique et benzylique viennent d'être préparés aussi par M. v. Braun (*loc. cit.*).

B. Éthers imidodithiocarboniques AzH : C(SR)(SR').

Les sels de ces éthers prennent naissance dans l'action des éthers halogénés sur les éthers thiosulfocarbamiques précédents suivant une réaction toute parallèle à celle qui engendre les sels des éthers substitués à l'azote :

$$AzH^2.CS.SR + XR' = AzH : C(SR)(SR'),XH.$$

Jeanjean (*loc. cit.*) avait indiqué l'existence de cette action des éthers halogénés sur le thiosulfocarbamate d'éthyle, mais n'avait fait que supposer que les produits étaient de la nature des sulfines.

J'ai examiné un peu plus longuement ces sels. A cet effet, j'ai préparé les iodhydrates des bases :

$$AzH : C(SCH^3)^2; \; AzH : C(SC^2H^5)^2;$$
$$AzH : C(SCH^3)(S.CH^2.C^6H^5)$$

et je vais en décrire quelques métamorphoses.

Sels. — Les iodhydrates des bases ci-dessus s'obtiennent en faisant réagir les éthers voulus sur la solution des dithiouréthanes appropriées dans un liquide indifférent. Ils cristallisent bien, sont solubles dans l'eau froide, moins dans l'alcool et à peine dans l'éther et le benzène; le chloroforme bouillant les dissout assez bien. Ils fondent mal. Ils sont acides vis-à-vis du tournesol et de la phtaléine et il

faut exactement une dose de base forte équivalente à l'acide qu'ils contiennent pour faire virer la phtaléine en leur présence. Les dosages d'iode ci-dessous ont été effectués de cette façon. Le méthylorange donne des résultats peu précis; il indique ces sels comme un peu acides, alors qu'il indiquait comme neutres ceux des bases R Az : C(SR′)(SR″).

1. $AzH : C(SCH^3)^2, HI$ cristallise facilement en prismes incolores qui fondent mal vers 130° et il bouillonne vers 140°. Analyse : trouvé, Az, 5,59; I, 50,35; calculé : Az, 5,63; I, 50,93.

2. $AzH : C(SC^2H^5)^2, HI$ cristallise plus difficilement et se forme bien plus lentement que le précédent. Il fond mal vers 80°-90° et se met à bouillonner vers 130°-140°. Analyse : trouvé : I, 45,30; calculé : I, 45,77.

3. $AzH : C(SCH^3)(S.CH^2.C^6H^5), HI$, cristallise en petites lamelles parallélogrammiques qui se décomposent vers 140° avec dégagement gazeux. Trouvé : Az, 4,31; calculé : Az, 4,50.

Bases. — Les iodhydrates traités par les alcalis fixes ou l'ammoniaque laissent séparer des huiles incolores qui constituent les éthers imidodithiocarboniques non substitués à l'azote AzH : C(SR)(SR′). Ce sont des corps possédant une odeur très forte tenant à la fois de celle des mercaptans, de l'acide cyanhydrique et du chloroforme, odeur complexe qui répond sans doute à une décomposition commençante.

Ces bases sont, en effet, fort instables. Il n'y a que la première que j'aie cherché à préparer en quantité un peu forte. La densité de $AzH = C(SCH^3)^2$ prise sur un échantillon qui se décomposait déjà a été trouvée de 1,18 à 0°; au bout de quelques jours le liquide était devenu noir et rempli d'aiguilles de sulfocyanurate de méthyle, fusible à 188°.

On peut effectuer cette séparation d'éther sulfocyan-

unique en chauffant l'huile en question vers 80°-100°; le liquide bout en dégageant du mercaptan méthylique, et laisse le sulfocyanate cristallisé (trouvé dans ce composé, 19,18 pour 100 d'azote au lieu de 19,20; point de fusion, 188°). La même réaction se produit avec une solution éthérée après le départ de l'éther; elle répond à l'équation

$$AzH : C(SCH^3)^2 = \frac{1}{3}(Az \equiv C.SCH^3)^3 + HS.CH^3.$$

Les deux autres bases donnent la même réaction, avec cette différence que l'éther sulfocyanique ne se trimérise pas. On a eu :

$$AzH : C(SC^2H^5)^2 = Az \equiv C.SC^2H^5 + HS.C^2H^5$$
$$AzH : C(SCH^3)(SC^7H^7) = Az \equiv C.SC^7H^7 + HS.CH^3.$$

La dernière équation ne se réalise bien que vers 160°-200°; il reste une subtance cristallisable bouillant vers 230° et qui n'est autre que le sulfocyanate de benzyle. Ce résultat montre que c'est le mercaptan le plus volatil qui se forme de préférence.

Action prolongée des alcalis sur les bases. — Si on laisse les bases lorsqu'on les sépare de leurs sels, pendant longtemps en contact à froid avec un excès d'alcali, on obtient un liquide d'odeur éthérée à peine alliacée, insoluble dans l'eau et exempt d'azote. On constate que, pour la base diméthylique, ce liquide bout à 110°, et pour le dérivé diéthylique, à 154° : ce sont les disulfures

$$CH^3.S.S.CH^3 \quad \text{et} \quad C^2H^5.S.S.C^2H^5.$$

D'autre part, la liqueur alcaline sous-jacente contient de l'ammoniaque, du cyanure et du mercaptide alcalins. Voici ce qui s'est passé : la base primitive s'est décomposée en mercaptide et éther sulfocyanique comme sous l'influence de la chaleur. Mais en présence d'un excès d'alcali l'éther sulfocyanique s'est détruit à son tour suivant une

équation signalée d'abord par Löwig (¹), et élucidée par Brüning (²) :

$$2R.S.CAz + 2KOH = (R.S.)^2 + CAzK + CAzOK + H^2O,$$
$$CAzOK + KOH + H^2O = CO^3K^2 + AzH^3.$$

La réaction totale avec un éther imidodithiocarbonique est donc

$$2AzH{:}C(SR)^2 + 5KOH$$
$$= 2R.SK + RS.SR + AzH^3 + CAzK + CO^3K^2 + 2H^2O.$$

Action des alcalis sur les picrates. — On peut faire les picrates de ces éthers imidodithiocarboniques; celui du premier terme est bien cristallisé.

Ce picrate, ainsi que ceux des deux autres bases, traité par l'ammoniaque un peu concentrée, la soude ou la potasse, donne aussitôt une couleur rouge intense qui se forme plus vite si l'on chauffe. Il y a tout lieu de croire que l'alcali, après avoir déplacé la base sulfurée, l'a décomposée suivant l'équation relatée plus haut, de sorte que les éléments constitutifs des isopurpurates se trouvant en présence, il y a eu la coloration rouge de ces sels.

Action de l'eau sur les iodhydrates. — Nous avons dit que les iodhydrates se dissolvaient à froid dans l'eau; si l'on porte cette solution au bain-marie elle se trouble rapidement avec séparation des *éthers dithiocarboniques* formés en vertu de l'équation

$$AzH{:}C(SR)^2, HI + H^2O = AzH^4I + CO(SR)^2.$$

Cette réaction est quantitative et se produit aussi en dissolvant la base séparée de son iodhydrate dans un acide, tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique.

(¹) *Ann. der Physik und Chemie,* t. LXVII, 1846, p. 101.
(²) *Liebig's Annalen,* t. CIV, 1857, p. 198.

Action de l'anhydride acétique sur les iodhydrates. — L'anhydride acétique à 100°, pour le premier iodhydrate, à son point d'ébullition pour les deux autres, donne lieu à une réaction intéressante; il chasse les iodures de méthyle, d'éthyle et de benzyle, et forme les dérivés acétylés des dithiouréthanes qui diffèrent des iodhydrates par les éléments des éthers iodhydriques expulsés. Exemple :

$$AzH{:}C(SCH^3)^2, HI + (CH^3CO)^2O$$
$$= CH^3CO\,AzH.CS.SCH^3 + CH^3I + CH^3CO^2H.$$

Avec l'éther dissymétrique, méthylbenzylique, c'est le radical le plus lourd qui reste uni à l'iode.

Ces réactions expliquent pourquoi les iodures alcooliques ne sauraient s'unir aux acidyldithiouréthanes.

Action de l'acide azoteux. — Les bases séparées de leurs iodhydrates et redissoutes dans l'acide chlorhydrique étendu de façon à former un chlorhydrate, puis traitées par l'azotite de sodium donnent aussitôt une magnifique coloration bleue, due à l'existence de gouttelettes d'un liquide bleu. Avec le premier terme, le corps formé est cristallisable en belles lames bleu foncé. L'éther ordinaire s'empare facilement de ces dérivés nitrosés et les abandonne sous forme de liquides ou de cristaux bleus. Malheureusement, ils sont très instables. L'existence de dérivés nitrosés montre la nature secondaire des bases considérées; il est probable qu'ils se décomposent avec perte d'azote :

$$OAz.Az{:}C(SR)^2 = Az^2 + CO(SR)^2.$$

Oxydation. — Les résultats sont les mêmes qu'avec les éthers substitués à l'azote.

Il resterait encore à étudier les sels doubles divers, analogues à ceux que j'ai décrits pour les éthers substitués à l'azote; mais le peu de stabilité des éthers non substitués m'a semblé devoir apporter trop de perturbations pour

que cette étude puisse être entreprise avec fruit. Il n'y a aucun doute que les décompositions caractéristiques que j'ai signalées avec les éthers Az-substitués ne soient encore plus faciles avec les éthers non substitués.

IV. — Étude thermochimique de quelques dérivés.

Je me suis proposé de comparer au point de vue thermochimique quelques-uns des composés précédemment étudiés. A cet effet, je me suis servi de la bombe calorimétrique de M. Berthelot, les chaleurs de formation étant calculées d'après l'équation de combustion

$$C^nH^mAz^pS^q + \left(2n + \frac{m}{2} + 3q\right)O$$
$$= nCO^2 \text{ gaz} + \left(\frac{m}{2} - q\right)H^2O \text{ liq.} + pAz \text{ gaz} + qSO^4H^2 \text{ diss.}$$

Je rapporterai principalement les résultats relatifs :

1° Aux éthers imidodithiocarboniques substitués à l'azote $RAz:C(SR')^2$;

2° Aux dithiouréthanes isomères bi-substitués à l'azote $R^2Az.CS.SR'$ différant des précédents par les saturations du carbone central vis-à-vis du soufre et de l'azote.

Voici les résultats obtenus, rassemblés dans un Tableau où se trouvent indiquées successivement les formules brutes, les formules de constitution, les chaleurs de combustion par gramme et par molécule et, enfin, les chaleurs de formation à partir des éléments : C diamant, H gaz, Az gaz et S octaédrique.

		Chaleurs de combustion			Chaleur de formation
		à vol. const.		à pression constante	
Formule.	Constitution.	par gr.	par mol.	par mol.	moléculaire.
		Cal	Cal	Cal	Cal
$C^4H^9AzS^2$ liq.	$CH^3Az:C(SCH^3)^2$	7159,2	966,5	969,2	+ 0,7
$C^5H^{11}AzS^2$ liq.	$C^2H^5Az:C(SCH^3)^2$	7563,6	1126,98	1130,05	+ 3,15
$C^6H^{13}AzS^2$ liq.	$CH^3Az:C(SC^2H^5)^2$	7889,4	1285,97	1289,35	+ 7,15
$C^9H^{11}AzS^2$ sol.	$C^6H^5Az:C(SCH^3)^2$	7825,0	1541,5	1544,5	−34,1

et montrèrent qu'une légère pression la favorise ([1]); c'est ce même procédé qu'employa Gerlich, en 1875, pour obtenir l'isopropyldithiouréthane ([2]). L'emploi du gaz sulfhydrique rend cette préparation sûrement moins commode que celle qui consiste à partir du thiosulfocarbamate d'ammonium.

Préparation. — A cause de la complexité de la réaction du sulfure de carbone sur l'ammoniaque, il faut partir du thiosulfocarbamate d'ammonium cristallisé. On le met en suspension dans l'alcool à 95° et l'on ajoute la quantité voulue de l'éther halogéné; la réaction se fait à froid avec dégagement de chaleur; on la complète, au besoin, en chauffant pendant quelques instants sur un bain-marie; on ajoute quelques volumes d'eau pour précipiter la nouvelle combinaison; avec les premiers termes, une extraction complémentaire avec de l'éther ordinaire s'impose pour enlever ce que la solution hydroalcoolique a retenu.

Propriétés. — Tous ces éthers ont une tendance marquée à bien cristalliser; leur point de fusion est peu élevé. Ils ne distillent pas à la pression ordinaire, mais se décomposent avec production de substances volatiles à odeur infecte parmi lesquelles on trouve un peu d'hydrogène sulfuré et d'éther sulfocyanique et beaucoup de sulfure de carbone et de mercaptan.

Ils sont à peu près insolubles dans l'eau, très solubles dans les dissolvants organiques usuels : éther, alcool, benzène, chloroforme; l'éther de pétrole les dissout moins.

Action des solutions alcalines. — Jeanjean a indiqué que l'ammoniaque et la potasse alcooliques donnaient un sulfocyanate et du mercaptan; il est de même des amines primaires et secondaires, ainsi que je m'en suis assuré. Il

([1]) *J. f. prakt. Chem.*, t. X, p. 28.
([2]) *Liebig's Annalen*, t. CLXXVII, p. 82.

A cela on peut répondre que, dans le premier cas, l'acide iodhydrique reste uni au nouveau corps qui est une *base,* alors que les dithiouréthanes sont des substances incapables de le fixer. J'ai indiqué plus haut que l'on a

$$CH^3Az{:}C(SCH^3)^2 \text{ liq.} + HI \text{ gaz} = CH^3Az{:}C(SCH^3)^2, HI \text{ sol.} + 36^{Cal},2.$$

Comme la chaleur de formation de l'acide iodhydrique est à peu près nulle, c'est donc 36^{Cal} qui s'ajoutent lors de la formation du sel de l'éther imidodithiocarbonique, et cette valeur excède suffisamment la différence des chaleurs de formation des deux ordres de corps pour que la réaction conduise aux sels des éthers imidodithiocarboniques.

Cette observation doit être étendue à toutes les substances possédant le groupement — CS.AzH — ; par l'action d'un éther halogéné, on forme le sel d'un éther — C(SR):Az — possédant une basicité plus forte. Je me suis assuré du fait, en comparant un certain nombre de sulfourées à leurs homologues obtenues par l'action de l'iodure de méthyle.

V. — Conclusions.

On a vu au cours de ce Mémoire comment, par l'unique réaction des éthers halogénés sur les divers types des thiosulfocarbamates, on pouvait réaliser dans toute leur étendue les réactions prévues dès le début. Il n'est pas inutile de faire observer qu'on prépare ainsi avec une grande facilité des substances dont quelques types seulement avaient été obtenus, suivant des réactions variées ne présentant nullement l'allure uniforme de celles que je propose. Il me paraît utile de faire ressortir les différences principales des divers ordres de combinaisons.

1° Par l'action des éthers halogénés sur les combinaisons sulfocarboniques d'amines secondaires, on arrive d'emblée à des corps très stables du type RR'Az.CS.SR'', et à cette stabilité correspond une inertie prononcée vis-à-vis de

et montrèrent qu'une légère pression la favorise ([1]); c'est ce même procédé qu'employa Gerlich, en 1875, pour obtenir l'isopropyldithiouréthane ([2]). L'emploi du gaz sulfhydrique rend cette préparation sûrement moins commode que celle qui consiste à partir du thiosulfocarbamate d'ammonium.

Préparation. — A cause de la complexité de la réaction du sulfure de carbone sur l'ammoniaque, il faut partir du thiosulfocarbamate d'ammonium cristallisé. On le met en suspension dans l'alcool à 95° et l'on ajoute la quantité voulue de l'éther halogéné; la réaction se fait à froid avec dégagement de chaleur; on la complète, au besoin, en chauffant pendant quelques instants sur un bain-marie; on ajoute quelques volumes d'eau pour précipiter la nouvelle combinaison; avec les premiers termes, une extraction complémentaire avec de l'éther ordinaire s'impose pour enlever ce que la solution hydroalcoolique a retenu.

Propriétés. — Tous ces éthers ont une tendance marquée à bien cristalliser; leur point de fusion est peu élevé. Ils ne distillent pas à la pression ordinaire, mais se décomposent avec production de substances volatiles à odeur infecte parmi lesquelles on trouve un peu d'hydrogène sulfuré et d'éther sulfocyanique et beaucoup de sulfure de carbone et de mercaptan.

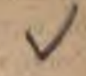
Ils sont à peu près insolubles dans l'eau, très solubles dans les dissolvants organiques usuels : éther, alcool, benzène, chloroforme; l'éther de pétrole les dissout moins.

Action des solutions alcalines. — Jeanjean a indiqué que l'ammoniaque et la potasse alcooliques donnaient un sulfocyanate et du mercaptan; il est de même des amines primaires et secondaires, ainsi que je m'en suis assuré. Il

---

([1]) *J. f. prakt. Chem.*, t. X, p. 28.
([2]) *Liebig's Annalen*, t. CLXXVII, p. 82.

SUR LA FONCTION ÉLECTROCAPILLAIRE;



Par M. GOUY.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

I. — Préliminaires.

L'objet de ce travail est l'étude expérimentale et théorique de la *fonction électrocapillaire,* qui lie la tension superficielle θ du mercure plongé dans un liquide à la différence de potentiel Δ existant entre le mercure et ce liquide. On sait que l'existence d'une pareille relation a été découverte par M. Lippmann, pour l'acide sulfurique étendu et quelques solutions aqueuses ([1]). Nous verrons que cette fonction existe réellement pour un grand nombre de solutions pures, mais que, pour les mélanges, la loi est plus complexe, et que θ dépend, non seulement de Δ, mais de l'état antérieur et du temps, en sorte que la fonction électrocapillaire n'existe que comme loi limite. C'est le phénomène de la *viscosité électrocapillaire* ([2]), qui se présente aussi avec quelques rares solutions pures.

On ne connaît Δ que par ses variations, car l'expérience donne seulement une différence de potentiel V, qui diffère de Δ par une constante inconnue. Cette difficulté empêche de déterminer la fonction électrocapillaire d'une manière complète. Si, pour simplifier le langage, nous supposons cette fonction représentée par une courbe (Δ abscisse, θ ordonnée), la forme et les dimensions de cette courbe seront bien déterminées, mais non sa position sur l'axe

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique,* 5ᵉ série, t. V, 1875.
([2]) *Comptes rendus,* 19 novembre 1900.

et montrèrent qu'une légère pression la favorise ([1]); c'est ce même procédé qu'employa Gerlich, en 1875, pour obtenir l'isopropyldithiouréthane ([2]). L'emploi du gaz sulfhydrique rend cette préparation sûrement moins commode que celle qui consiste à partir du thiosulfocarbamate d'ammonium.

Préparation. — A cause de la complexité de la réaction du sulfure de carbone sur l'ammoniaque, il faut partir du thiosulfocarbamate d'ammonium cristallisé. On le met en suspension dans l'alcool à 95° et l'on ajoute la quantité voulue de l'éther halogéné; la réaction se fait à froid avec dégagement de chaleur; on la complète, au besoin, en chauffant pendant quelques instants sur un bain-marie; on ajoute quelques volumes d'eau pour précipiter la nouvelle combinaison; avec les premiers termes, une extraction complémentaire avec de l'éther ordinaire s'impose pour enlever ce que la solution hydroalcoolique a retenu.

Propriétés. — Tous ces éthers ont une tendance marquée à bien cristalliser; leur point de fusion est peu élevé. Ils ne distillent pas à la pression ordinaire, mais se décomposent avec production de substances volatiles à odeur infecte parmi lesquelles on trouve un peu d'hydrogène sulfuré et d'éther sulfocyanique et beaucoup de sulfure de carbone et de mercaptan.

Ils sont à peu près insolubles dans l'eau, très solubles dans les dissolvants organiques usuels : éther, alcool, benzène, chloroforme; l'éther de pétrole les dissout moins.

Action des solutions alcalines. — Jeanjean a indiqué que l'ammoniaque et la potasse alcooliques donnaient un sulfocyanate et du mercaptan; il est de même des amines primaires et secondaires, ainsi que je m'en suis assuré. Il

---

([1]) *J. f. prakt. Chem.*, t. X, p. 28.
([2]) *Liebig's Annalen*, t. CLXXVII, p. 82.

variable expérimentale qui formera les abscisses de la courbe électrocapillaire.

Cette courbe s'arrête aux points où les expériences deviennent impossibles, l'électrolyse ayant lieu d'une manière gênante. La surface mercurielle étudiée peut être, à ce moment, anode ou cathode ; ce sont là les extrémités *anodique* et *cathodique* de la courbe.

Entre ces extrémités, bien qu'il n'y ait pas électrolyse apparente, un faible courant existe toujours, sauf en un point de la courbe, qui correspond à l'état naturel du mercure (polarisation nulle). Ce point est toujours bien plus voisin de l'extrémité anodique que de l'autre, en sorte que, dans la majeure partie de la courbe, le courant va du liquide au mercure.

Ce courant exige une *correction ohmique* sur la valeur de V ; il produit en effet une chute de potentiel qu'il faut déduire de la valeur de V observée ([1]), et que nous calculerons plus loin. Les valeurs de V données dans ce travail ont reçu cette correction quand elle a été sensible.

Si l'on parcourt la courbe en allant de l'extrémité anodique à l'extrémité cathodique, on trouve une branche ascendante, un maximum, et une branche descendante. Comme il est souvent commode, pour le langage, de supposer la courbe parcourue en sens inverse, j'ai préféré employer d'autres dénominations, tirées de la *capacité à surface variable et à potentiel constant* du mercure, qui est connue par un théorème de M. Lippmann, et que l'on peut du reste mesurer directement. Nous considérerons la *branche positive* et la *branche négative,* d'après le signe de cette capacité. La branche positive est donc ascendante, et la branche négative descendante, si l'on va de l'extrémité anodique à l'extrémité cathodique ([2]).

([1]) Il est clair en effet que pour que l'on ait $\Delta = V + \text{const.}$, il faut déduire cette chute de potentiel due à la résistance ohmique.

([2]) Il faut bien remarquer que ces mots de *positive* ou *négative* ne se rapportent *nullement* aux valeurs de V, qui sont négatives dans la

Il peut arriver exceptionnellement que les extrémités anodique et cathodique soient sur la même branche; tel est le cas, par exemple, pour le sulfate de cuivre, où ni la branche négative ni le maximum n'existent. D'une manière générale, le fait que les extrémités anodique et cathodique sont placées en tel ou tel point de la courbe électrocapillaire ne doit pas être regardé comme constituant une différence de forme entre les courbes, mais montre seulement que ces courbes sont accessibles à l'expérience plus ou moins loin.

III. — Appareils.

La méthode de l'électromètre capillaire, que j'ai employée, ne diffère pas en principe de celle dont M. Lippmann a fait usage. Diverses modifications ont été apportées aux appareils.

Électromètre capillaire. — Dans les instruments antérieurs à mes premières recherches, la colonne mercurielle a une hauteur fixe; on exerce sur elle une pression au moyen d'air comprimé, cette pression étant mesurée par un manomètre à mercure. La mesure de la hauteur h' de mercure équilibré par les forces capillaires exige donc trois lectures, au détriment de la précision; de plus, il est difficile de maintenir la pression d'air parfaitement constante pendant quelques minutes.

J'ai supprimé la pression d'air, et rendu variable la hauteur de la colonne mercurielle, en sorte que cette hauteur donnant directement h', une seule lecture est nécessaire. L'appareil est formé d'un gros tube vertical de verre (diamètre intérieur 1^{cm}), portant, vers son extrémité inférieure, une tubulure latérale munie d'un robinet. A ce

---

presque totalité de la courbe. La branche négative correspond aux fortes polarisations négatives.

Je rappellerai que la capacité dont il s'agit ici est la charge qu'il faut donner au mercure pour maintenir son potentiel constant quand sa surface augmente d'une unité.

robinet est joint par un tuyau de caoutchouc un réservoir que l'on peut fixer à diverses hauteurs. Ce réservoir contient du mercure, qui communique ainsi avec celui du tube de l'électromètre; en montant ou descendant le réservoir on fait donc monter ou descendre le ménisque supérieur dans ce tube ([1]). Le réservoir se meut le long d'une tige verticale, et se trouve soutenu par une cordelette passant sur une poulie au sommet de cette tige; l'autre extrémité de la cordelette s'enroule sur un petit treuil qui peut coulisser le long de la tige, et s'y fixer par une vis de pression. On produit les mouvements rapides du réservoir en faisant monter ou descendre le treuil, et les mouvements lents en tournant le treuil au moyen d'une tête moletée. Il n'y a aucune difficulté à produire ainsi des mouvements de l'ordre de $0^{mm},01$. En fermant le robinet, la colonne mercurielle se trouve immobilisée.

Le tube de l'électromètre se termine à sa partie inférieure par un tube plus petit (diamètre intérieur 2^{mm}) et à parois épaisses, où l'on fixe la pointe capillaire au moyen d'un peu de cire à cacheter. Cette pointe est ainsi amovible, car il est souvent nécessaire de la remplacer.

Le tube de l'électromètre porte une graduation en millimètres, soigneusement vérifiée. Les lectures du ménisque supérieur se font au moyen d'une sorte de viseur qui évite l'erreur de parallaxe et ne laisse arriver que des rayons horizontaux sur le ménisque. On estime $0^{mm},1$ et l'erreur de lecture n'atteint jamais cette quantité. Dans certain cas, les lectures ont été faites au cathétomètre (Chap. VII).

A sa partie supérieure, le tube de l'électromètre se termine par un tuyau de caoutchouc, dit tuyau *oscillateur*, dont l'autre extrémité débouche librement dans l'air, à

([1]) *Comptes rendus*, 4 janvier 1892. Les électromètres construits d'après ce principe (modèle de MM. Limb et Chabaud) sont aujourd'hui généralement employés. (*Voir* aussi *Journal de Physique*, 1894.)

portée de l'expérimentateur. Celui-ci peut à volonté y souffler ou aspirer de l'air avec la bouche et produire ainsi des variations momentanées de pression dans le tube de l'électromètre, qui jouent un grand rôle dans l'exécution des expériences, notamment pour faire osciller le ménisque dans la pointe capillaire. Pendant cette manœuvre, on doit fermer le robinet qui sépare le tube de l'électromètre du réservoir.

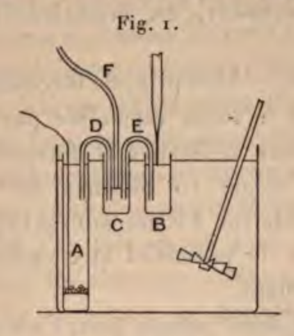
Le microscope est disposé à la manière ordinaire. On amène l'extrémité de la pointe capillaire à former son image sur une division déterminée du micromètre oculaire, et une autre division déterminée est choisie pour y amener le ménisque. Celui-ci est donc amené à une distance fixe de l'extrémité de la pointe capillaire, distance qui est prise en général de $0^{mm},1$ à $0^{mm},2$. On retrouve ainsi le même point d'affleurement pour le ménisque dans les expériences consécutives, même quand il a été nécessaire de démonter l'appareil en partie.

Grande électrode. — L'artifice de la grande électrode, dans l'électromètre capillaire ordinaire, ne permet pas, quelque ingénieux qu'il soit, d'avoir un point de repère bien fixe pour les potentiels. J'ai dû faire de la grande électrode une *électrode impolarisable,* comme dans les éléments étalons, en recouvrant le mercure d'une petite quantité de sel mercureux peu soluble. Il y avait alors inconvénient à laisser la grande électrode dans l'auge même où plonge la pointe de l'électromètre; d'autre part il serait souvent embarrassant de trouver un dépolarisant pouvant servir avec les solutions étudiées. Pour ces raisons, la grande électrode a été mise à part de l'auge de l'électromètre, et en général elle est immergée dans un liquide tout autre que celui sur lequel on fait les mesures électrocapillaires.

La grande électrode est dans un tube à essai A (*fig.* 1), contenant au fond du mercure où plonge un fil de platine

isolé, puis du calomel avec une solution normale de chlorure de potassium [1]. Un siphon D très fin fait communiquer ce tube A avec un petit vase C, où aboutit aussi un autre siphon E partant de l'auge B où plonge la pointe de l'electromètre. Ce vase B contient la solution soumise à l'étude, qui communique ainsi avec A par les deux siphons

Fig. 1.



D et E et le vase C. Dans ce dernier, où se mêlent les liquides venus de A et de B, le niveau est maintenu toujours (par un tube d'aspiration F relié à une trompe) un peu inférieur à celui de A et de B. Les liquides en A et B restent ainsi purs, sans mélange possible. L'écoulement lent de ces liquides est compensé en ajoutant quelques gouttes en A et B suivant les besoins.

La résistance du siphon D est de 120000 ohms, et celle de E de 80000 ohms, avec la solution normale de KCl. La première ne dépend pas du liquide mis dans l'auge B, mais la seconde en dépend, et se calcule dans chaque cas [2]. Avec les solutions très étendues, la résistance de E serait trop grande; on emploie alors un siphon plus gros, fermé par un petit tampon de papier à filtres; la résistance de ce siphon est vingt fois plus petite que celle de E.

Dans toutes les expériences, la température est main-

---

[1] Dans d'autres cas, on a employé une solution normale de Na^2SO^4 avec Hg^2SO^4, ou une solution normale de H^2SO^4 avec Hg^2SO^4.

[2] D'après la résistivité du liquide, qui a été mesurée, au pont du Kohlrausch, *quand elle n'était* pas connue.

tenue à 18°, les effets électrocapillaires variant sensiblement avec la température. Pour cela, les tubes A, B, C sont placés dans un grand vase de verre mince, rempli d'eau et muni d'un agitateur électrique. La lampe à incandescence qui sert pour le microscope plonge dans cette eau et la réchauffe; un courant d'eau froide la refroidit. En réglant ce courant, on maintient la température à 18° ± 0°,2.

Potentiomètre. — Une pile, de force électromotrice un peu supérieure à 2 volts, est reliée par l'intermédiaire d'un rhéostat à une résistance R formée de 19 bobines de 1000 ohms, et de 10 bobines de 100 ohms, soit 20 000 ohms en totalité. Le courant est réglé de telle sorte que la différence de potentiel aux extrémités de R est de 2 volts exactement.

Soient G et H deux points pris, l'un sur la série des 19 bobines, l'autre sur la série des 10 bobines. La différence de potentiel $V_G - V_H$ pourra prendre, suivant les positions de G et de H, 200 valeurs équidistantes allant de 0 à 2 volts.

Si cela est suffisant pour les mesures, les points G et H sont reliés à la grande électrode et à la colonne mercurielle de l'électromètre.

Si, au contraire, on a besoin de valeurs intermédiaires, on intercale, sur le conducteur allant à la colonne mercurielle, une résistance R′ pouvant varier de 0 à 100 volts, et qui fait partie d'un circuit auxiliaire, muni d'une pile et traversé par un courant de 0,0001 ampère. On ajoute ainsi à $V_G - V_H$ un certain voltage qui varie de 0 à 0,01 volt par dix-millième de volt, et qui fait l'appoint nécessaire pour réaliser tous les voltages désirés [1]. Ce circuit auxiliaire, comme toutes les autres parties de l'ap-

[1] On s'en sert notamment pour régler le courant qui traverse R, au moyen d'éléments étalons au cadmium. Si, dans les mesures, on a besoin de dépasser 2 volts, on ajoute en tension un de ces éléments sur le fil qui va à la colonne mercurielle.

pareil, est soigneusement isolé. La résistance R, dont l'exactitude est surtout importante, a été étudiée avec grand soin, à plusieurs années d'intervalle, et ses inexactitudes entraînent des erreurs toujours inférieures à 0,0001 volt [1].

Un galvanomètre sensible est dans le circuit pour mesurer le courant qui traverse l'électromètre capillaire, et qui est en général de l'ordre de 10^{-9} ampère.

Les piles employées ont été l'objet d'une attention particulière. Aucune pile en réalité n'est dépourvue de polarisation quand on tient compte de 0,0001 volt, et l'on ne peut compter sur des résultats exacts qu'autant *que la pile débite un courant ininterrompu et d'intensité constante.*

Les piles dont j'ai fait usage sont des éléments au cadmium, comme les éléments étalons, mais de grande dimension (3^l de capacité). Le liquide n'est qu'à demi saturé, la résistance intérieure est de 20 ohms pour chaque élément. Ces piles débitent 0,0001 ampère sans aucun arrêt et n'exigent d'entretien qu'après deux ans de service. Après quelques jours de marche, la régularité est telle que d'un jour à l'autre la variation du voltage au potentiomètre ne dépasse pas $\frac{1}{10000}$ de sa valeur [2].

IV. — Mode opératoire et précautions nécessaires.

Pour rendre comparables les expériences faites avec des tubes différents, j'ai réduit toutes les mesures à ce qu'elles auraient été si on les avait faites avec un tube donnant 1000^{mm} pour le maximum électrocapillaire avec l'*eau pure*. Soit donc H_0 le maximum observé avec l'eau pure

---

(1) Cette résistance, spécialement construite par M. Carpentier, a toutes ses bobines dans la même boîte, de manière à éviter les différences de température.

(2) La température variant, il se fait une compensation entre les petites variations de la force électromotrice et celles que produisent les variations de la résistance des piles et du rhéostat.

pour un tube donné, et soit h' la hauteur de la colonne mercurielle dans une expérience faite avec ce même tube; on aura pour la *hauteur réduite h* :

$$h = h' \frac{1000}{H_0}.$$

Cette hauteur h est la seule dont il soit question pour tous les résultats numériques donnés dans ce Mémoire.

Avec les tubes employés, H_0 variait de 500^{mm} à 700^{mm}.

Au lieu d'employer de l'eau pour mesurer H_0, il est plus commode et équivalent (¹) de prendre une solution centinormale de Na^2SO^4. Ce *tarage* du tube doit être fait au moins une ou deux fois à chaque séance d'observations (²), car, dans les premiers temps surtout, le diamètre du tube augmente d'un jour à l'autre (d'environ $\frac{1}{1000}$), par l'attaque du verre. Ces effets s'atténuent beaucoup quand le tube a servi quelques semaines.

Les solutions alcalines ont une action encore plus énergique.

Mesure de h'. — Soient

n le nombre de millimètres lu, au ménisque supérieur, sur la graduation de l'électromètre;

l la distance de la pointe au zéro de la graduation ;

ε la distance du ménisque capillaire à la pointe;

δ la dépression produite par le ménisque supérieur;

D la densité de la solution employée ;

Dm la densité du mercure;

a la distance de la pointe à la surface de la solution.

La hauteur h' de mercure équilibrée par les forces capillaires sera

$$h' = n + l - \varepsilon + \delta - (a - \varepsilon)\frac{D}{Dm}.$$

(¹) *Voir* le Tableau I.

(²) La température ambiante fait varier naturellement h', par la dilatation du mercure. Si cette température n'a pas varié depuis le *tarage*, il n'y a pas à s'en occuper; dans le cas contraire, on fait la petite correction nécessaire.

ε varie de $0^{mm},1$ à $0^{mm},2$; δ est très voisin de $0^{mm},3$ (1) et le dernier terme vaut sensiblement $0^{mm},1$, en sorte que ces trois termes s'annulent sensiblement.

Correction ohmique. — D'après M. Lippmann, le maximum de tension superficielle du mercure serait $44,5 \frac{mg}{mm}$, avec l'acide sulfurique étendu, et nous pouvons regarder ce nombre comme s'appliquant sensiblement à l'eau pure (2). D'après cela, le diamètre du tube, qui donne avec l'eau pure un maximum de 1000^{mm}, est de $0^{mm},0132$. Si H_0 est le maximum que donne avec l'eau le tube employé, le diamètre sera $0^{mm},0132 \times \frac{1000}{H_0}$, et la résistance de la pointe sera

$$R = 0,073\, H_0^2\, \varepsilon \rho,$$

ρ étant la résistivité en ohms-centimètres. Les longueurs ε et H_0 sont exprimées en millimètres. Dans les conditions moyennes ($H_0 = 600$, $\varepsilon = 0,15$), on a

$$R = 394\, \rho.$$

Il y aura à faire sur V une correction dont la valeur absolue sera

$$I(R + R'),$$

I étant l'intensité du courant qui traverse l'électromètre, et R′ la résistance du siphon (3). I ne dépasse guère

---

(1) On a soin de faire les mesures en faisant remonter le ménisque supérieur, ou bien de frapper sur la colonne, de manière à donner à ce ménisque sa forme normale.

(2) *Voir* le Tableau I.

(3) *Voir* § III. Le reste du circuit a une résistance négligeable. Dans le calcul de R, il faut prendre pour ε la distance du ménisque à l'orifice du tube, qui ne coïncide pas toujours avec la pointe, si la section du tube capillaire est oblique ou irrégulière. Il y a là une incertitude qui fait que R n'est pas ordinairement connu à plus de 10 pour 100 près.

$2,10^{-9}$ ampère que lorsqu'on approche des extrémités de la courbe, et n'atteint 10^{-8} ampère que rarement. La correction ohmique est presque toujours inférieure à 1 millivolt en solutions aqueuses d'électrolytes, sauf pour des solutions très étendues, ou près des limites, et, quand elle est un peu grande, l'expérience doit être rejetée.

Avec l'eau pure et les liquides organiques (alcools, etc.), la correction chimique serait trop grande pour qu'on puisse tracer correctement la courbe électrocapillaire, mais elle ne crée pas d'obstacle pour la mesure du maximum de h. Il faut seulement s'assurer que l'on observe bien un maximum, c'est-à-dire que le ménisque capillaire descend après être remonté. Cette mesure exige parfois l'emploi de voltages élevés (jusqu'à 60 volts), avec des liquides presque isolants (1).

Démouillage. — En principe, le tube doit rester mouillé par la solution pour que l'angle de raccordement du ménisque soit nul. Pour cela *on doit faire osciller vivement le ménisque dans le tube* (au moyen du tuyau oscillateur) (2), et faire la mesure sans trop attendre. Au bout d'un temps variable, suivant la solution et l'état de polarisation, le ménisque, jusque-là bien fixe, se met à descendre peu à peu, en quelque sorte indéfiniment; en même temps sa mobilité est diminuée. On doit vraisemblablement l'attribuer au démouillage du tube, par lequel l'angle de raccordement cesse d'être nul. Le phénomène est surtout aisé à étudier avec les solutions très étendues (centinormales) de certains sels, tels que l'acétate de sodium, mais il se produit avec presque tous les liquides si l'on attend un temps suffisant.

---

(1) Il est alors préférable de remplacer la grande électrode avec ses siphons par une lame de platine platiné, placée dans l'auge même de l'électromètre.

(2) En même temps, on expulse un peu de mercure, et l'on renouvelle par conséquent le liquide qui remplissait la pointe capillaire.

Le démouillage ne gêne les mesures que s'il se produit très rapidement, comme c'est le cas avec certains liquides organiques (alcool, par exemple). Il est d'autant moins sensible, avec les solutions aqueuses, qu'elles sont plus concentrées. Les tubes neufs y sont surtout sujets, et souvent ils ne peuvent être utilement employés qu'après un jour ou deux de séjour dans l'eau distillée. A l'usage ils s'améliorent encore, mais finissent par devenir irréguliers et se détériorer.

Le *défaut de mobilité* du ménisque dans le tube peut tenir, soit au démouillage ([1]), soit à de petites irrégularités ou impuretés dans le tube. Une expérience est bonne lorsque, en déplaçant un peu le ménisque dans un sens ou dans l'autre (au moyen du tuyau oscillateur), il revient nettement à une même position.

Bulles gazeuses dans le tube capillaire. — Ce sont des bulles d'hydrogène, qui souvent, au lieu de se former au ménisque, se dégagent plus haut et même en dehors du champ de vision, et interrompent la colonne mercurielle. L'expérience est alors faussée ([2]). On en est averti en général, si la bulle est hors de vue, par la paresse du ménisque. En faisant couler un peu de mercure (en soufflant dans le tube oscillateur), on chasse bientôt la bulle, qui n'est jamais bien loin, et l'on peut faire une mesure correcte. La bulle se reproduit parfois si vite qu'il y a quelque difficulté à faire un pointé : c'est ce qui arrête

([1]) La mobilité est généralement meilleure sur la branche négative et cet effet se conserve quelques instants quand on passe à la branche positive. Dans les cas difficiles, on se trouve bien de donner une forte polarisation négative pendant quelques secondes, avant de faire la mesure. Cet effet est sans doute dû à l'hydrogène qui reste dissous dans la solution.

([2]) C'est par une erreur de ce genre que plusieurs physiciens ont cru observer que la courbe électrocapillaire se termine par un palier parallèle à l'axe des V; le mercure était immobilisé, le circuit étant coupé par la bulle. Cette erreur est d'autant plus grave qu'elle a servi de base à certaines vues théoriques.

les expériences à l'extrémité cathodique de la courbe électrocapillaire.

Parfois l'interruption est causée par une bulle d'air introduite pendant le remplissage. Elle peut alors être située loin du ménisque et exiger un écoulement assez long pour être expulsée. On en est averti par ce fait que, le circuit étant interrompu par la bulle, l'écoulement du mercure ne produit pas de courant au galvanomètre. En outre, l'électromètre est insensible aux variations du potentiel, ce qui peut tenir à un défaut de mobilité, mais éveille l'attention.

Viscosité électrocapillaire. — Elle consiste en ce que la tension superficielle ne dépend pas seulement de V dans certains cas, mais encore de l'état antérieur, et ne prend sa valeur définitive qu'après un certain temps de repos du ménisque. Ce phénomène important sera étudié plus loin nous ne nous en occuperons ici qu'au point de vue des mesures.

Quand cette viscosité existe, on doit maintenir le ménisque fixe au trait de repère, en faisant varier pour cela, soit V, soit h (suivant le mode opératoire adopté), jusqu'à ce que l'état final soit obtenu. Quand il ne faut pour cela qu'une ou deux minutes, les mesures sont encore assez faciles; si, au contraire, il faut attendre plus longtemps, 10 minutes par exemple, le démouillage commence souvent à intervenir et les expériences deviennent moins précises ([1]).

Le *nettoyage du tube capillaire*, quand on passe d'une solution à une autre, exige de grands soins. Après avoir

([1]) Ce qui précède se rapporte au cas des mélanges, où la viscosité électrocapillaire est ordinaire. Elle est au contraire fort rare pour les solutions pures, et, dans ce cas, on n'en a pas tenu compte, c'est-à-dire que les nombres donnés pour les solutions pures se rapportent aux premières valeurs observées après oscillation du ménisque et non à l'état final. Cette pratique se justifie par la remarque que cette viscosité peut être due, dans ce cas, à des traces d'impuretés.

fait écouler du mercure par la pointe, on la plonge dans l'eau distillée, et l'on fait ensuite remonter le ménisque très haut dans le tube, de 15^{mm} à 20^{mm} [1], en réduisant au minimum possible la hauteur de la colonne mercurielle. On laisse ainsi le tube rempli d'eau distillée pendant 2 ou 3 minutes; on fait écouler du mercure pour chasser cette eau, et l'on recommence l'opération précédente trois ou quatre fois. Ces précautions sont d'autant plus nécessaires que des traces minimes de certains corps produisent des effets considérables. Dans l'intervalle des expériences, le tube capillaire doit rester ainsi plein d'eau distillée pour se conserver en bon état.

CHAPITRE II.

Nous diviserons ainsi les corps soumis à nos études :

Première classe. — Bases minérales et leurs sels. Acides minéraux et quelques acides organiques.

Deuxième classe. — Bases organiques et leurs sels.

Troisième classe. — Composés organiques neutres (alcools, etc.), acides organiques faibles, conduisant très peu en solutions aqueuses.

Dans cette première Partie de notre travail il ne sera question que des corps de la première classe, en solutions aqueuses.

Le premier point à examiner est la valeur du maximum électrocapillaire, comparé à celui (1000^{mm}) de l'eau pure. Un assez grand nombre d'expériences à ce sujet sont résumées dans le Tableau I qui suit [2].

---

(1) On le vérifie au microscope. Le ménisque doit remonter jusqu'à une partie bien plus large du tube, en raison de la diminution de la pression.

(2) En outre des corps mentionnés plus loin, on a essayé quelques autres qui ne se prêtent pas aux expériences, les uns parce que le ménisque n'a pas de mobilité (exemple : chromates, ferricyanures), d'autres parce que l'électrolyse intervient et que la courbe électrocapillaire est trop courte. Les cyanures simples, tels que KCy, ont l'extrémité anodique vers le maximum lui-même et n'ont pas été étudiés pour cette raison.

Nous désignerons toujours par M une molécule-gramm[e] par litre de la solution. Le terme de solution *normal[e]* désignera une concentration de 1 équivalent-gramme pa[r] litre (comme dans l'analyse volumétrique), soit, pa[r] exemple, 1 M pour KCl, $\frac{1}{2}$ M pour Na^2SO^4, etc.

TABLEAU I.

KHO.	Potasse.	1 M
Id.	Id.	9,4 M
NaHO.	Soude.	1 M
Id.	Id.	11,5 M
RbHO.	Oxyde de rubidium.	1 M
CsHO.	Oxyde de césium.	1 M
LiHO.	Lithine.	1 M
SrH^2O^2.	Strontiane.	0,06 M (sat.)
BaH^2O^2.	Baryte.	0,22 M (sat.)
$KAzO^3$.	Azotate de potassium.	$\frac{1}{100}$ M
Id.	Id.	$\frac{1}{10}$ M
Id.	Id.	1 M
$NaAzO^3$.	Azotate de sodium.	1 M
$RbAzO^3$.	Azotate de rubidium.	1 M
$Ba(AzO^3)^2$.	Azotate de baryum.	0,33 M (sat.)
$Sr(AzO^3)^2$.	Azotate de strontium.	$\frac{1}{200}$ M
Id.	Id.	$\frac{1}{20}$ M
Id.	Id.	$\frac{1}{2}$ M
$Ca(AzO^3)^2$.	Azotate de calcium.	$\frac{1}{2}$ M
Id.	Id.	5,2 M (sat.)
$Al^2(AzO^3)^6$.	Azotate d'aluminium.	sat.
$Gl(AzO^3)^2$.	Azotate de glucinium ([1]).	sat.
$Zr(AzO^3)^4$.	Azotate de zirconium.	sat.
$Th(AzO^3)^4$.	Azotate de thorium.	sat.
$Ce(AzO^3)^2$.	Azotate de cérium.	sat.
$Mn(AzO^3)^2$.	Azotate de manganèse.	sat.
$Ni(AzO^3)^2$.	Azotate de nickel.	sat.
$HAzO^3$.	Acide azotique.	1 M
Id.	Id.	2 M
$KAzO^2$.	Azotite de potassium.	1 M

([1]) Excès d'acide azotique.

TABLEAU I (suite).

$KAzO^2$.	Azotite de potassium.	2 M	992
Id.	Id.	5 M	990
Id.	Id.	10 M	994,5
Id.	Id.	14,6 M (sat.)	1004
$NaAzO^2$.	Azotite de sodium.	1 M	993,5
Id.	Id.	sat.	992,5
$Ca(AzO^2)^2$.	Azotite de calcium.	$\frac{1}{2}$ M	993
Id.	Id.	sat. (1)	982
$Na^2Bo^4O^7$.	Borate de sodium.	sat.	998
H^3BoO^3.	Acide borique.	sat.	991
K^2CO^3.	Carbonate de potassium.	$\frac{1}{2}$ M	1001,3
Id.	Id.	1 M	1003,2
Id.	Id.	2 M	1007,4
Id.	Id.	3 M	1013
Id.	Id.	4,28 M	1024
Id.	Id.	5,9 M (sat.)	1044
Na^2CO^3.	Carbonate de sodium.	$\frac{1}{200}$ M	999,9
Id.	Id.	$\frac{1}{2}$ M	1001
Id.	Id.	1,8 M (sat.)	1003
$KHCO^3$.	Bicarbonate de potassium.	sat.	998,5
KCyO.	Cyanate de potassium.	1 M	994
Id.	Id.	sat.	987
K^2HPO^4.	Phosphate dipotassique.	$\frac{1}{10}$ M	1000,3
Id.	Id.	1 M	1002,5
Id.	Id.	1,94 M	1005,1
Id.	Id.	3,88 M	1015,3
Id.	Id.	4,85 M	1024,6
Id.	Id.	5,82 M	1037,2
Id.	Id.	6,44 M	1043
Id.	Id.	7,42 M	1057
Id.	Id.	7,74 M	1066
KH^2PO^4.	Phosphate monopotassique.	1 M	1001
Id.	Id.	sat.	1002,5
Na^3PO^4.	Phosphate trisodique.	1 M	1003
Na^2HPO^4.	Phosphate disodique.	sat. (2)	1001
H^3PO^4.	Acide phosphorique.	1 M	998

(1) Environ 5 M.

(2) Environ $\frac{1}{2}$ M.

TABLEAU I (suite).

H^3PO^4.	Acide phosphorique.	2 M
Id.	Id.	dens. 1,437 (1)
$K^4P^2O^7$.	Pyrophosphate de potassium.	sat.
$H^4P^2O^7$.	Acide pyrophosphorique.	20 p. 100 env.
$Na^3(MoO^3)^{10}PO^4$.	Phosphomolybdate de sodium.	sat.
K^2PHO^3.	Phosphite de potassium.	$\frac{1}{2}$ M
Id.	Id.	sat.
Na^2PHO^3.	Phosphite de sodium.	$\frac{1}{2}$ M
H^3PO^3.	Acide phosphoreux.	$\frac{1}{2}$ M
Id.	Id.	dens. 1,11 (2)
NaH^2PO^2.	Hypophosphite de sodium.	1 M
Id.	Id.	sat.
$Ba(H^2PO^2)^2$.	Hypophosphite de baryum.	sat.
$Ca(H^2PO^2)^2$.	Hypophosphite de calcium.	$\frac{1}{2}$ M
Id.	Id.	sat.
$Mg(H^2PO^2)$.	Hypophosphite de magnésium.	$\frac{1}{2}$ M
H^3PO^2.	Acide hypophosphoreux.	1 M
K^3AsO^4.	Arséniate tripotassique.	$\frac{1}{100}$ M
Id.	Id.	$\frac{1}{10}$ M
Id.	Id.	1 M
K^2HAsO^4.	Arséniate dipotassique.	$\frac{1}{100}$ M
Id.	Id.	$\frac{1}{10}$ M
Id.	Id.	1 M
KH^2AsO^4.	Arséniate monopotassique.	$\frac{1}{100}$ M
Id.	Id.	$\frac{1}{10}$ M
Id.	Id.	1 M
Na^2HAsO^4.	Arséniate disodique.	$\frac{1}{300}$ M
Id.	Id.	$\frac{1}{3}$ M
H^3AsO^4.	Acide arsénique.	$\frac{1}{3}$ M
Id.	Id.	sat.
K^2AsO^3H.	Arsénite de potassium.	sat.
Na^2AsO^3H.	Arsénite de sodium.	$\frac{1}{2}$ M
Id.	Id.	sat.
K^2SO^4.	Sulfate de potassium.	$\frac{1}{2}$ M
Na^2SO^4.	Sulfate de sodium.	$\frac{1}{200}$ M
Id.	Id.	$\frac{1}{20}$ M

(1) Environ 60 pour 100.
(2) Environ 2,5 M.

TABLEAU I (suite).

Na^2SO^4.	Sulfate de sodium.	$\frac{1}{2}$ M	1001,7
Li^2SO^4.	Sulfate de lithium.	$\frac{1}{200}$ M	999,8
Id.	Id.	$\frac{1}{2}$ M	1001
Rb^2SO^4.	Sulfate de rubidium.	$\frac{1}{2}$ M	1001,6
Id.	Id.	sat.	1002,2
Cs^2SO^4.	Sulfate de césium.	$\frac{1}{2}$ M	1002
$MgSO^4$.	Sulfate de magnésium.	$\frac{1}{200}$ M	999,8
Id.	Id.	$\frac{1}{20}$ M	1000,2
Id.	Id.	$\frac{1}{2}$ M	1001
Id.	Id.	dens. 1,21	1005
Id.	Id.	2,8 M (sat.)	1010
$Al^2(SO^4)^3$.	Sulfate d'aluminium	$\frac{1}{600}$ M	1000,4
Id.	Id.	$\frac{1}{60}$ M	1000,6
Id.	Id.	$\frac{1}{6}$ M	1001
Id.	Id.	sat.	1009
$GlSO^4$.	Sulfate de glucinium.	$\frac{1}{2}$ M	1001
Id.	Id.	1 M	1002
Id.	Id.	sat.	1008
$FeSO^4$.	Sulfate ferreux.	$\frac{1}{2}$ M	1001
Id.	Id.	sat.	1003
$NiSO^4$.	Sulfate de nickel.	sat.	1004
$MnSO^4$.	Sulfate de manganèse.	$\frac{1}{2}$ M	1001
Id.	Id.	1 M	1002
Id.	Id.	2 M	1004
Id.	Id.	3 M	1009
Id.	Id.	4 M (sat.)	1013
$ZnSO^4$.	Sulfate de zinc.	$\frac{1}{2}$ M	1001,5
Id.	Id.	3,1 M (sat.)	1009
$NaHSO^4$.	Sulfate acide de sodium.	$\frac{1}{2}$ M	999
Id.	Id.	2 M	1000,5
Id.	Id.	sat.	1000,5
$MgH^2(SO^4)^2$.	Sulfate acide de magnésium.	sat.	993,2
H^2SO^4.	Acide sulfurique.	$\frac{1}{200}$ M	999,7
Id.	Id.	$\frac{1}{20}$ M	999,6
Id.	Id.	$\frac{1}{2}$ M	999,1
Id.	Id.	1 M	997,4
Id.	Id.	2 M	997,0
Id.	Id.	5 M	990,9
Id.	Id.	10 M	977,0

TABLEAU I (suite).

H^2SO^4.	Acide sulfurique.	$\frac{1}{6}$ en vol. (1)	995,3
$Na^2S^2O^6$.	Hyposulfate de sodium.	sat.	1000
Na^2SO^3.	Sulfite de sodium.	$\frac{1}{2}$ M	997
$K^2S^2O^3$.	Hyposulfite de potassium.	sat.	965
$Na^2S^2O^3$.	Hyposulfite de sodium.	$\frac{1}{2}$ M	989
Id.	Id.	sat.	969
K^2SeO^4.	Séléniate de potassium.	$\frac{1}{2}$ M	1001,5
$K^2Si^4O^9$.	Silicate de potassium.	sat.	1008
$Na^2Si^3O^7$.	Silicate de sodium.	sat.	1001
$Na^8SiTu^{12}O^{42}$.	Silicotungstate de sodium.	conc. (2)	985
Na^2TuO^4.	Tungstate de sodium.	sat.	998,6
Na^2SnO^3.	Stannate de sodium.	sat.	980
$Na^4Fe^2Cy^{10}(AzO^2)^2$.	Nitroprussiate de sodium.	$\frac{1}{4}$ M	972
$NaC^2H^3O^2$.	Acétate de sodium.	$\frac{1}{100}$ M	999,9
Id.	Id.	$\frac{1}{10}$ M	999,6
Id.	Id.	1 M	995
$Mg(C^2H^3O^2)^2$.	Acétate de magnésium.	$\frac{1}{2}$ M	995
$C^2H^4O^2$.	Acide acétique.	1 M	982
$NaC^7H^5O^2$.	Benzoate de sodium.	sat.	910
$Na^3C^6H^5O^7$.	Citrate de sodium.	sat.	991
$C^6H^8O^7$.	Acide citrique.	sat.	948
$NaCHO^2$.	Formiate de sodium.	sat.	993
$KCHO^2$.	Formiate de potassium.	sat.	995
$Na^2C^3H^2O^4$.	Malonate de sodium.	sat.	995
$K^2C^2O^4$.	Oxalate neutre de potassium.	$\frac{1}{200}$ M	999,6
Id.	Id.	$\frac{1}{20}$ M	1000,1
Id.	Id.	$\frac{1}{2}$ M	1001
Id.	Id.	sat.	1004
KHC^2O^4.	Oxalate acide de potassium.	$\frac{1}{2}$ M	993,5
$C^2H^2O^4$.	Acide oxalique.	$\frac{1}{2}$ M	987
$Na^2C^4H^4O^4$.	Succinate de sodium.	sat.	985
$K^2C^4H^4O^6$.	Tartrate neutre de potassium.	$\frac{1}{200}$ M	1000,0
Id.	Id.	$\frac{1}{20}$ M	999,8
Id.	Id.	$\frac{1}{2}$ M	998,5
Id.	Id.	1 M	998,2
Id.	Id.	2 M	998,0

(1) 1^{vol} SO^4H^2 pour 5^{vol} H^2O.

(2) 250^g du sel par litre de solution.

TABLEAU I (suite).

$K^2C^4H^4O^6$.	Tartrate neutre de potassium.	sat.	1000,4
$Na^2C^4H^4O^6$.	Tartrate neutre de sodium.	$\frac{1}{2}$ M	998
$C^4H^6O^6$.	Acide tartrique.	1 M	977
Id.	Id.	sat.	949
$NaC^5H^9O^2$.	Valérianate de sodium.	sat.	912
$KC^2H^5SO^4$.	Ethylsulfate de potassium.	sat.	944
$NaC^2H^5SO^4$.	Ethylsulfate de sodium.	sat.	950
$KC^5H^{11}SO^4$.	Amylsulfate de potassium.	sat.	902
$KC^6H^5SO^4$.	Phénylsulfate de potassium.	sat.	949
$NaC^{10}H^7SO^4$.	Naphtylsulfate α de sodium.	sat.	890
K^2S.	Monosulfure de potassium.	$\frac{1}{2}$ M	921
Na^2TuS^4.	Sulfotungstate de sodium.	conc. (1)	991
K^2CS^3.	Sulfocarbonate de potassium.	$\frac{1}{2}$ M	898
Id.	Id.	50 pour 100	864
KCyS.	Sulfocyanate de potassium.	$\frac{1}{10}$ M	984
Id.	Id.	1 M	956
Id.	Id.	sat.	912
NaCyS.	Sulfocyanate de sodium.	$\frac{1}{100}$ M	997,4
Id.	Id.	$\frac{1}{10}$ M	986,2
Id.	Id.	1 M	958
Id.	Id.	2 M	945
Id.	Id.	3 M	939
Id.	Id.	4 M	934
Id.	Id.	6 M	923
Id.	Id.	8 M	917
Id.	Id.	10 M	912
$Ba(CyS)^2$.	Sulfocyanate de baryum.	$\frac{1}{2}$ M	951
$Mg(CyS)^2$.	Sulfocyanate de magnésium.	$\frac{1}{2}$ M	955
HCyS.	Acide sulfocyanique.	1 M	953
K^4FeCy^6.	Ferrocyanure de potassium.	$\frac{1}{400}$ M	999,8
Id.	Id.	$\frac{1}{4}$ M	1000,5
Id.	Id.	sat.	1001
Na^4FeCy^6.	Ferrocyanure de sodium.	sat.	1000,5
Ca^2FeCy^6.	Ferrocyanure de calcium.	sat.	1003
$K^6(Cb^2Cy^{12})$.	Cobalticyanure de potassium.	$\frac{1}{6}$ M	983
K^2PtCy^4.	Platinocyanure de potassium.	$\frac{1}{200}$ M	987
Id.	Id.	$\frac{1}{20}$ M	964
Id.	Id.	$\frac{1}{2}$ M	933

(1) 230g du sel par litre de solution.

TABLEAU I (suite).

K^2PtCy^4.	Platinocyanure de potassium.	sat.	926
$BaPtCy^4$.	Platinocyanure de baryum.	$\frac{1}{20}$ M	950
$MgPtCy^4$.	Platinocyanure de magnésium.	$\frac{1}{200}$ M	976
Id.	Id.	$\frac{1}{20}$ M	955
Id.	Id.	$\frac{1}{2}$ M	932
Id.	Id.	sat.	919
H^2PtCy^4.	Acide platinocyanhydrique.	$\frac{1}{20}$ M	961
K^3IrCy^6.	Iridiocyanure de potassium.	$\frac{1}{10}$ M	975
Id.	Id.	sat.	942
KCl.	Chlorure de potassium.	1 M	994
NaCl.	Chlorure de sodium.	$\frac{1}{100}$ M	1000,3
Id.	Id.	$\frac{1}{10}$ M	999,4
Id.	Id.	1 M	994,5
LiCl.	Chlorure de lithium.	1 M	994
RbCl.	Chlorure de rubidium.	1 M	994
CsCl.	Chlorure de césium.	1 M	991
$SrCl^2$.	Chlorure de strontium.	$\frac{1}{2}$ M	992
$BaCl^2$.	Chlorure de baryum.	$\frac{1}{2}$ M	991,5
$CaCl^2$.	Chlorure de calcium.	$\frac{1}{2}$ M	992
Id.	Id.	4,6 M	970
$MgCl^2$.	Chlorure de magnésium.	$\frac{1}{2}$ M	994
HCl.	Acide chlorhydrique.	$\frac{1}{100}$ M	999,5
Id.	Id.	$\frac{1}{10}$ M	998,5
Id.	Id.	1 M	991
Id.	Id.	2 M	985,5
KBr.	Bromure de potassium.	$\frac{1}{100}$ M	999
Id.	Id.	1 M	979
NaBr.	Bromure de sodium.	1 M	979
Id.	Id.	6,9 M (sat.)	950
RbBr.	Bromure de rubidium.	1 M	980
LiBr.	Bromure de lithium.	1 M	978
$SrBr^2$.	Bromure de strontium.	$\frac{1}{2}$ M	975
$BaBr^2$.	Bromure de baryum.	$\frac{1}{2}$ M	971
$MgBr^2$.	Bromure de magnésium.	$\frac{1}{2}$ M	977
$CaBr^2$.	Bromure de calcium.	$\frac{1}{200}$ M	998
Id.	Id.	$\frac{1}{20}$ M	992
Id.	Id.	$\frac{1}{2}$ M	975
HBr.	Acide bromhydrique.	$\frac{1}{100}$ M	998
Id.	Id.	$\frac{1}{10}$ M	993

TABLEAU I (suite).

Br.	Acide bromhydrique.	1 M	975
KI.	Iodure de potassium.	$\frac{1}{100000}$ M	999,7
Id.	Id.	$\frac{1}{10000}$ M	999,3
Id.	Id.	$\frac{1}{1000}$ M	998
Id.	Id.	$\frac{1}{100}$ M	990,5
Id.	Id.	$\frac{1}{10}$ M	971,5
Id.	Id.	1 M	940
Id.	Id.	2 M	926
Id.	Id.	3 M	917
Id.	Id.	4 M	911
Id.	Id.	5 M	906
Id.	Id.	6 M (sat.)	901
NaI.	Iodure de sodium.	$\frac{1}{100}$ M	990
Id.	Id.	1 M	937
Id.	Id.	8,1 M (sat.)	892
LiI.	Iodure de lithium.	1 M	938
SrI^2.	Iodure de strontium.	$\frac{1}{2}$ M	928
BaI^2.	Iodure de baryum.	$\frac{1}{2}$ M	931
MgI^2.	Iodure de magnésium.	$\frac{1}{2}$ M	936
CaI^2.	Iodure de calcium.	$\frac{1}{2}$ M	934
HI.	Acide iodhydrique.	$\frac{1}{100}$ M	991
Id.	Id.	1 M	938,5
Id.	Id.	3,5 M	909

II. — REMARQUES SUR LES MAXIMA ÉLECTROCAPILLAIRES RELATÉS AU TABLEAU I.

Comme on pouvait s'y attendre, les solutions très étendues ont sensiblement le même maximum que l'eau pure. Si l'on regarde comme négligeable une différence de $0^{mm},3$, on peut dire que, pour beaucoup de corps, il n'y a plus d'écart sensible quand la concentration est inférieure à $\frac{1}{10}$ M, mais qu'avec certains d'entre eux, qui ne sont pas bien rares, il faut atteindre les dilutions bien supérieures, et même de $\frac{1}{10000}$ M avec quelques-uns (iodures, platinocyanures).

Aux concentrations moyennes et fortes, le maximum

est presque toujours notablement différent de celui de l'eau.

Au point de vue du sens dans lequel les corps déplacent le maximum de l'eau, ils se rangent en trois catégories :

a. Corps qui relèvent le maximum ([1]). — Ce sont les sels suivants : carbonates neutres, orthophosphates, pyrophosphates, arséniates ([2]), sulfates neutres, séléniates, silicates, oxalates neutres, ferrocyanures.

Avec les corps de cette catégorie, même en solutions normales, le relèvement du maximum ne dépasse pas 2^{mm} ou 3^{mm}; il ne devient réellement important qu'en solutions concentrées de sels très solubles. Deux sels seulement donnent des relèvements considérables : le carbonate de potassium (44^{mm}) et le phosphate dipotassique (66^{mm}). Un certain nombre de sels, et surtout des sulfates, donnent des relèvements voisins de 10^{mm} en solutions saturées.

A part les ferrocyanures, qui ne donnent que de faibles relèvements, cette catégorie (*a*) ne comprend que des sels d'acides oxygénés. On remarque même que, lorsqu'un corps simple donne plusieurs acides oxygénés, le plus oxygéné seul fournit des sels de cette catégorie. Ainsi les phosphates relèvent le maximum, tandis que les phosphites et hypophosphites l'abaissent; il en est de même pour les arséniates et sulfates, comparés aux arsénites, sulfites, hyposulfites.

Enfin, cette catégorie ne comprend ni acides, ni sels acides.

b. Corps qui abaissent le maximum ([3]). — Cette catégorie est bien plus nombreuse que la précédente; elle comprend en effet les bases, beaucoup de sels et tous

---

([1]) *Comptes rendus*, 23 juillet 1900.

([2]) Sauf le sel KH^2AsO^4 et probablement les arséniates monométalliques en général.

([3]) *Comptes rendus*, 1er février 1892. Le fait annoncé dans cette Note a été l'objet des vérifications de plusieurs physiciens.

les acides [1]. Nous dirons que le corps est plus ou moins *actif*, suivant qu'il déprime plus ou moins le maximum.

Les bases sont très peu actives, même en solutions très concentrées. Les sels des acides oxygénés sont en général médiocrement actifs.

Il faut en excepter les arsénites et les sels des acides organiques à poids moléculaire élevé. C'est en effet un fait général, qui sera surtout apparent plus tard, que l'activité croît rapidement avec le poids moléculaire, pour des corps de constitution comparable.

Les sels non oxygénés sont en général très actifs (iodures, platinocyanures, sulfocyanates, sulfures, sulfocarbonates, etc.).

La dépression du maximum atteint souvent 50^{mm} et approche parfois de 100^{mm}, mais ne dépasse cette limite que rarement.

c. Enfin, on peut faire une catégorie à part pour les corps qui *abaissent le maximum en solutions étendues et le relèvent en solutions concentrées*. Cette catégorie ne comprend que deux sels : l'azotite de potassium et le tartrate neutre de potassium; ce dernier sel, du reste, ne présente que de bien faibles variations du maximum. Le premier, au contraire, montre nettement un abaissement allant jusqu'à 10^{mm}, et un relèvement de 4^{mm} en solutions très concentrées (*fig*. 2). Ce changement d'allure ne se produit du reste qu'en solutions extrêmement concentrées, que beaucoup de sels ne peuvent fournir.

III. — Variation du maximum suivant la concentration.

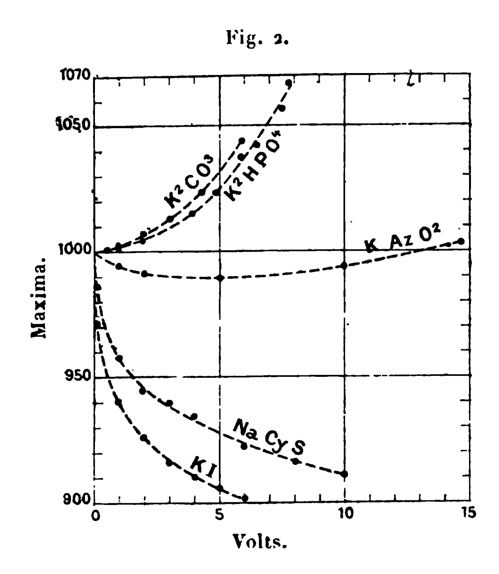
Pour les corps qui relèvent le maximum, le relèvement

(1) Comme aussi tous les composés organiques étudiés dans la 2e partie de ce Mémoire.

augmente de plus en plus vite à mesure que la concentration augmente (*fig.* 2).

Cela est surtout apparent avec les sels qui relèvent

Fig. 2.



beaucoup le maximum; pour les autres, tels que les sulfates, les erreurs d'expérience ne permettent de constater autre chose qu'une proportionnalité approximative du relèvement à la concentration. Avec les corps qui abaissent le maximum, s'ils sont très actifs, les premières portions ajoutées à l'eau sont très efficaces, et le maximum s'abaisse d'abord avec une rapidité extrême. C'est ainsi que $\frac{1}{1000}$ M de KI produit déjà 2^{mm} de dépression, tandis qu'une quantité 1000 fois plus grande ne donne que 60^{mm}. La figure 2 montre deux exemples de ce genre de corps très actifs. A mesure que la concentration augmente, la dépression augmente de plus en plus lentement, mais cependant la tangente à la courbe ne devient pas horizontale, et la dépression n'est limitée que par l'arrêt des expériences.

Les corps moins actifs se comportent de même, sauf que la chute de la courbe est moins rapide. Dans tous les cas, comme le montre la figure 2, la courbe tourne sa convexité vers l'axe des concentrations.

IV. — Influence de l'acide sur la valeur du maximum.

Le Tableau I montre que cette influence est tout à fait prépondérante et que celle de la base est presque nulle. *En concentrations équivalentes, les sels neutres d'un même acide ont le même maximum.* Cette loi n'est pas rigoureuse, mais elle ne comporte que peu d'exceptions importantes. Ainsi, par exemple, en solutions normales, on a les nombres extrêmes ci-dessous :

Azotates	987	à	989,5
Azotites	993		994
Hypophosphites	990		991,5
Sulfates	1001		1002
Sulfocyanates	951		958
Chlorures	991		994,5
Bromures	971		980
Iodures	928		940

Les sels alcalins, en général, ont des maxima un peu moins déprimés que les sels des métaux bivalents Sr, Ba, Ca, Mg.

On s'attendrait, d'après cela, à ce que les acides se comportent comme leurs sels. Il en est ainsi, en effet, pour tous les acides non oxygénés qui ont été étudiés ; acides sulfocyanique, platinocyanhydrique, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique. Ces acides donnent sensiblement les mêmes maxima que leurs sels alcalins.

Mais *les acides oxygénés donnent toujours une dépression du maximum, même ceux dont les sels donnent un relèvement* (acides orthophosphorique, pyrophosphorique, arsénique, sulfurique, oxalique). Leurs sels

acides participent de leur nature et donnent des dépressions (bicarbonates, sulfates acides, oxalates acides). Ces sels sont d'ailleurs peu actifs. Les autres acides oxygénés donnent des maxima plus déprimés que leurs sels (acides azotique, phosphoreux, hypophosphoreux, acétique, citrique, tartrique).

CHAPITRE III.

I. — Forme et dimension des courbes.

Nous allons maintenant étudier les formes et dimensions des courbes électrocapillaires, pour les corps de la première classe, en solutions aqueuses. Pour rendre cette comparaison plus aisée, on a mesuré directement les valeurs de V pour des hauteurs h déterminées, les mêmes pour toutes les solutions. En d'autres termes, on a tracé les points des courbes qui correspondent à des valeurs déterminées des ordonnées, les mêmes pour toutes les courbes.

Si ces courbes sont superposables par une translation parallèle à l'axe des V, les valeurs de V correspondant à une même valeur de h, présenteront une différence constante, ce qu'on reconnaîtra aisément.

Pour faciliter encore la comparaison, nous imaginerons que ces courbes ont subi une translation telle que l'*ordonnée* 900 *de la branche négative corresponde à l'abscisse* — 2^{volts}. Toutes les courbes coïncideront donc en ce point. Les abscisses données dans le Tableau II seront donc les valeurs mesurées de V, additionnées de la constante nécessaire pour amener la courbe à cette position.

Toutes ces abscisses sont ainsi négatives, mais dans le Tableau on n'a laissé que les valeurs absolues (¹). A une

(¹) Soit V_0 la valeur de V mesurée pour $h = 900$ (branche négative), et soit V_1 la valeur de V mesurée pour une autre valeur h_1 de h.

même valeur de h peuvent correspondre deux abscisses; *celle qui est relative à la branche négative est marquée en chiffres gras* (1).

Le Tableau II ne comprend que les bases et leurs sels (2). Les acides seront l'objet d'un autre tableau.

L'abscisse correspondant à h_1 serait, après la translation de la courbe,

$$V_1 - V_0 - 2,$$

et le nombre marqué au tableau est la valeur absolue de cette expression.

(1) Le sens des quantités désignées par A_m, D, V_1 et V_2 sera indiqué par la suite.

(2) Beaucoup de solutions qui figurent dans le Tableau I ne se trouvent pas dans celui-ci; c'est qu'on s'est borné à mesurer leurs maxima sans en faire une étude complète.

TABLEAU II.

h.	Potasse K HO (1 M).	Soude Na HO (1 M).	Oxyde de césium Cs HO (1 M).	Oxyde de rubidium Rb HO (1 M).	Lithine Li OH (1 M).	Strontiane Sr H^2O^2 (0,08 M, sat.).
980	1,171	1,150	1,191	1,171	1,136	1,121
	1,635	1,636	1,648	1,643	1,636	1,633
940	1,067	»	»	»	»	0,991
	1,847	1,848	1,854	1,853	1,845	1,847
900	»	»	»	»	»	»
	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
860	»	»	»	»	»	»
	2,127	2,126	2,120	2,128	2,127	2,127
820	»	»	»	»	»	»
	2,237	2,237	2,227	2,234	2,243	2,238
750	»	»	»	»	»	»
	2,404	2,404	2,388	2,402	2,413	2,405
700	»	»	»	»	»	»
	2,511	2,510	2,490	2,508	2,520	2,511
650	»	»	»	»	»	»
	»	2,607	2,583	2,604	2,619	2,607
600	»	»	»	»	»	»
	»	2,696	2,667	2,695	2,711	2,695
550	»	»	»	»	»	»
	»	»	»	»	»	2,776
500	»	»	»	»	»	»
	»	»	»	»	»	2,854
V_1	1,08	1,08	1,07	1,08	1,09	1,10
V_2	0,45	»	»	»	»	0,46
A_m	1,38	»	»	»	»	1,36
D	+0,00135	»	»	»	»	+0,00

TABLEAU II (suite).

h.	Azotate de strontium $Sr(Az O^3)^2$ ($\frac{1}{10}$ M).	Azotate de strontium $Sr(Az O^3)^2$ ($\frac{1}{2}$ M).	Azotate de calcium $Ca(Az O^3)^2$ ($\frac{1}{2}$ M).	Azotate de calcium $Ca(Az O^3)^2$ (5,2 M, sat.).	Azotite de potassium $K Az O^2$ (14,6 M, sat.).
980........	»	»	1,336	»	1,181
	»	»	**1,614**	»	**1,695**
940........	1,000	1,090	1,099	1,235	1,028
	1,850	**1,846**	**1,847**	**1,838**	**1,870**
900........	0,868	0,948	0,951	1,061	0,935
	2,000	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**
860........	0,767	0,836	0,837	0,934	»
	2,127	**2,123**	**2,124**	»	**2,141**
820........	»	0,744	0,743	0,830	»
	»	**2,234**	**2,235**	»	**2,209**
750........	»	»	»	0,774	»
	»	»	**2,404**	»	**2,355**
700........	»	»	»	»	»
V_1	1,09	1,09	1,09	1,12	»
V_2	0,50	0,55	0,57	0,66	»
A_m........	1,41	1,46	1,48	1,54	1,43
D.........	+0,00027	+0,00017	+0,00009	−0,00013	+0,00036

TABLEAU II (suite).

h.	Cyanate de potassium K Cy O (1 M).	Cyanate de potassium K Cy O (sat.).	Phosphate dipotassique K^2HPO^4 ($\frac{1}{10}$ M).	Phosphate dipotassique K^2HPO^4 (1 M).	Phosphate dipotassique K^2HPO^4 (6,4 M)	Phosphate monopotassique KH^2PO^4 (1 M).
1020.......	»	»	»	»	1,104	»
	»	»	»	»	**1,563**	»
1000.......	»	»	»	»	1,040	»
	»	»	»	»	**1,662**	»
980.......	1,240	»	1,102	1,131	0,992	1,145
	1,641	»	**1,631**	**1,652**	**1,742**	**1,645**
940.......	1,053	1,123	0,946	0,990	0,914	0,997
	1,851	**1,856**	**1,846**	**1,852**	**1,880**	**1,859**
900.......	0,933	0,999	0,856	0,905	0,855	0,892
	2,000	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**
860.......	0,862	0,929	»	0,842	0,805	0,807
	2,125	**2,117**	**2,128**	**2,124**	**2,105**	**2,125**
820.......	0,832	0,897	»	»	»	0,733
	2,233	**2,219**	**2,239**	**2,233**	**2,198**	**2,236**
750.......	»	»	»	»	»	»
	2,399	**2,374**	**2,407**	**2,397**	**2,347**	**2,402**
700.......	»	»	»	»	»	»
	2,502	**2,475**	**2,512**	**2,500**	»	»
V_1	1,11	1,13	1,13	1,11	»	1,11
V_2........	0,55	0,61	0,48	0,49	»	0,50
λ_m.......	1,44	1,48	1,35	1,38	1,31	1,39
D........	+0,00058	+0,00057	+0,00078	+0,00077	+0,00073	+0,000

TABLEAU II (suite).

	Phosphate trisodique Na^3PO^4 (1 M).	Phosphate disodique Na^2HPO^4 (sat.).	Pyrophosphate de potassium $K^4P^2O^7$ (sat.).	Phosphite de potassium K^2PHO^3 ($\frac{1}{2}$ M)	Phosphite de sodium Na^2PHO^3 ($\frac{1}{2}$ M)	Hypophosphite de sodium NaH^2PO^2 (1 M).
....	»	»	1,277	»	»	»
	»	»	**1,585**	»	»	»
....	1,123	1,118	1,179	1,198	1,180	1,222
	1,649	**1,645**	**1,704**	**1,637**	**1,639**	**1,607**
....	0,999	0,975	1,049	1,016	1.005	1,026
	1,851	**1,850**	**1,869**	**1,848**	**1,848**	**1,842**
....	0,934	0,891	0,962	0,901	0,893	0,909
	2,000	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**
....	0,898	»	0,904	0,818	0,811	0,828
	2,124	**2,127**	**2,112**	**2,124**	**2,124**	**2,128**
....	»	»	0,866	0,761	0,746	»
	2,233	**2,238**	**2,210**	**2,234**	**2,236**	**2,240**
....	»	»	»	»	»	»
	2,397	**2,407**	**2,366**	**2,400**	**2,404**	**2,407**
....	»	»	»	»	»	»
	2,502	**2,511**	**2,464**	**2,505**	**2,510**	**2,512**
.....	1,11	1,11	»	1,11	1,11	1,10
.....	0,47	0,47	»	0,52	0,51	0,51
.....	1,37	1,36	1,43	1,41	1,40	1,41
.....	+0,00104	+0,00080	+0,00061	+0,00050	+0,00051	+0,00053

TABLEAU II (suite).

h.	Hypophosphite de sodium Na H^2PO^2 (sat.).	Hypophosphite de baryum Ba(H^2PO^2)^2 (sat.).	Hypophosphite de calcium Ca(H^2PO^2)^2 ($\frac{1}{2}$ M).	Hypophosphite de calcium Ca(H^2PO^2)^2 (sat.).	Hypophosphite de magnésium Mg(H^2PO^2)^2 ($\frac{1}{2}$ M).	Arséniate tripotassique K^3AsO^4(...)
980........	»	1,357	1,239	1,350	1,241	»
	»	**1,512**	**1,591**	**1,518**	**1,591**	»
940........	1,240	1,095	1,020	1,063	1,019	0,9[illegible]
	1,791	**1,832**	**1,838**	**1,833**	**1,837**	**1,8[illegible]**
900........	1,080	0,965	0,886	0,922	0,882	0,8[illegible]
	2,000	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,0[illegible]**
860........	0,998	»	0,784	0,818	0,780	»
	2,149	**2,135**	**2,130**	**2,138**	**2,132**	»
820........	»	»	»	»	»	»
	2,276	**2,249**	**2,243**	**2,251**	**2,245**	»
750........	»	»	»	»	»	»
	2,453	**2,428**	**2,413**	**2,421**	**2,418**	»
700........	»	»	»	»	»	»
	2,564	**2,527**	**2,518**	**2,529**	**2,522**	»
V_1........	»	»	1,09	»	1,09	1,1[illegible]
V_2........	»	»	0,50	»	0,50	0,4[illegible]
A_m........	1,50	1,43	1,41	1,43	1,41	1,3
D........	+0,00073	+0,00060	+0,00035	+0,00037	+0,00033	+0,0[illegible]

TABLEAU II (suite).

	Arséniate tripotassique K^3AsO^4 ($\frac{1}{10}$ M).	Arséniate tripotassique K^3AsO^4 (1 M).	Arséniate dipotassique K^3HAsO^4 ($\frac{1}{100}$ M).	Arséniate dipotassique K^2HAsO^4 ($\frac{1}{10}$ M).	Arséniate dipotassique K^2HAsO^4 (1 M).	Arséniate monopotassique KH^2AsO^4 ($\frac{1}{100}$ M).
.....	»	1,145	»	»	1,151	»
	»	**1,663**	»	»	**1,659**	»
.....	1,013	1,048	0,905	0,978	1,030	0,855
	1,849	**1,855**	**1,845**	**1,849**	**1,854**	**1,834**
.....	0,940	0,981	0,867	0,887	0,945	0,742
	2,000	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**
.....	»	0,912	0,711	0,817	0,876	0,654
	2,127	**2,119**	**2,130**	**2,128**	**2,121**	**2,131**
.....	»	»	»	»	»	0,584
	»	**2,223**	»	**2,240**	**2,229**	**2,247**
.....	»	»	»	»	»	»
	»	**2,385**	»	»	**2,391**	»
.....	»	»	»	»	»	»
	»	**2,488**	»	»	**2,495**	»
.....	1,12	1,12	1,16	1,12	1,11	1,18
.....	0,50	0,50	0,51	0,46	0,49	0,49
.....	1,38	1,38	1,35	1,34	1,38	1,31
.....	+0,00101	+0,00105	+0,00056	+0,00074	+0,00077	+0,00059

TABLEAU II (suite).

h.	Arséniate monopotassique KH^2AsO^4 ($\frac{1}{10}$ M).	Arséniate monopotassique KH^2AsO^4 (1 M).	Arséniate disodique Na^2HAsO^4 ($\frac{1}{3}$ M).	Sulfate de potassium K^2SO^4 ($\frac{1}{2}$ M).	Sulfate de sodium Na^2SO^4 ($\frac{1}{100}$ M).	Sulfate de sodium Na^2SO^4 ($\frac{1}{20}$ M).
980........	»	1,217	1,133	1,133	1,035	1,089
	»	**1,645**	**1,645**	**1,645**	**1,610**	**1,626**
940........	0,955	1,066	1,007	0,978	0,863	0,928
	1,847	**1,850**	**1,848**	**1,852**	**1,833**	**1,843**
900........	0,846	0,956	0,923	0,873	0,743	0,817
	2,000	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**
860........	0,759	0,866	0,856	0,788	0,650	0,728
	2,128	**2,127**	**2,125**	**2,125**	**2,122**	**2,129**
820........	0,685	»	0,825	0,714	»	0,654
	2,241	**2,236**	**2,236**	**2,236**	**2,237**	**2,242**
750........	»	»	»	0,603	»	0,545
	»	»	**2,404**	**2,402**	»	**2,412**
700........	»	»	»	»	»	0,503
	»	»	**2,509**	**2,506**	»	**2,520**
650........	»	»	»	»	»	»
		»	**2,604**	»	»	»
V_1.........	1,13	1,11	1,11	1,11	»	»
V_2.........	0,50	0,53	0,48	0,48	»	»
A_m........	1,37	1,42	1,37	1,37	1,31	1,34
D.........	+0,00052	+0,00054	+0,00088	+0,00054	+0,00053	+0,000[illegible]

Tableau II (suite).

	Sulfate de sodium Na^2SO^4 ($\frac{1}{2}$ M).	Sulfate de lithium Li^2SO^4 ($\frac{1}{200}$ M).	Sulfate de lithium Li^2SO^4 ($\frac{1}{2}$ M).	Sulfate de magnésium $MgSO^4$ ($\frac{1}{200}$ M).	Sulfate de magnésium $MgSO^4$ ($\frac{1}{70}$ M).	Sulfate de magnésinm $MgSO^4$ ($\frac{1}{2}$ M).
....	1,130	1,047	1,128	1,067	1,098	1,13
	1,638	**1,619**	**1,642**	**1,630**	**1,633**	**1,640**
....	0,975	0,886	0,978	0,899	0,936	0,989
	1,848	**1,841**	**1,847**	**1,844**	**1,848**	**1,849**
....	0,871	»	0,874	0,795	0,831	0,880
	2,000	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**
....	0,786	»	0,789	»	0,757	0,794
	2,124	»	**2,129**	**2,128**	**2,128**	**2,129**
....	0,714	»	0,714	»	»	0,720
	2,237	»	**2,241**	**2,244**	**2,239**	**2,241**
....	0,606	»	0,606	»	»	»
	2,405	»	**2,410**	»	**2,409**	**2,408**
....	0,544	»	0,545	»	»	»
	2,510	»	**2,520**	»	**2,517**	**2,515**
....	0,519	»	»	»	»	»
	»	»	**2,617**	»	»	**2,611**
....	»	»	»	»	»	»
	»	»	»	»	»	**2,700**
....	»	1,19	1,10	1,15	1,12	»
....	»	0,51	0,48	0,48	0,47	»
...	1,37	1,32	1,37	1,34	1,35	1,37
....	+0,00057	+0,00073	+0,00058	+0,00062	+0,00064	+0,00058

TABLEAU II (suite).

h.	Sulfate de magnésium $Mg SO^4$ (dens. 1,21).	Sulfate d'aluminium $Al^2(SO^4)^3$ ($\frac{1}{600}$ M).	Sulfate d'aluminium $Al^2(SO^4)^3$ ($\frac{1}{60}$ M).	Sulfate d'aluminium $Al^2(SO^4)^3$ ($\frac{1}{6}$ M).	Sulfate d'aluminium $Al^2(SO^4)^3$ (sat.).	Sulfate de glucinium $Gl SO^4$ ($\frac{1}{4}$ M).
980	1,133	1,076	1,101	1,133	1,141	1,119
	1,658	**1,639**	**1,640**	**1,642**	**1,677**	**1,63**
940	0,999	0,911	0,940	0,982	1,000	0,96
	1,854	**1,848**	**1,850**	**1,849**	**1,855**	**1,84**
900	0,897	0,799	0,832	0,878	0,893	0,85
	2,000	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,00**
860	0,811	0,709	0,746	0,792	0,801	0,77
	2,124	**2,131**	**2,125**	**2,127**	**2,120**	**2,12**
820	0,735	0,631	0,672	0,716	0,721	0,69
	2,232	**2,242**	**2,237**	**2,238**	»	**2,23**
750	0,622	0,522	0,563	0,605	0,601	0,58
	2,398	**2,417**	**2,406**	**2,407**	»	**2,41**
700	0,553	»	0,500	»	0,528	0,51
	2,503	»	**2,515**	»	»	**2,51**
650	»	»	»	»	0,470	»
	2,599	»	»	»	»	»
600	»	»	»	»	»	»
	2,687	»	»	»	»	»
V_1	»	1,12	1,12	1,10	1,13	1,11
V_2	»	0,47	0,48	0,47	0,52	0,48
A_m	1,38	1,35	1,36	1,37	1,39	1,36
D	+0,00055	+0,00049	+0,00053	+0,00056	+0,00042	+0,00

TABLEAU II (suite).

	Sulfate acide de sodium $NaHSO^4$ (½ M).	Hyposulfate de sodium $Na^2S^2O^6$ (sat.).	Sulfite de sodium Na^2SO^3 (½ M).	Hyposulfite de sodium $Na^2S^2O^3$ (½ M).	Hyposulfite de sodium $Na^2S^2O^3$ (sat.).	Séléniate de potassium K^2SeO^4 (½ M).
....	1,155	1,179	1,215	1,428	»	1,179
	1,641	**1,649**	**1,642**	**1,633**	»	**1,638**
....	0,987	1,011	1,097	1,297	1,405	1,024
	1,848	**1,852**	**1,847**	**1,848**	**1,835**	**1,847**
....	0,873	0,897	1,006	1,213	1,301	0,914
	2,000	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**
....	0,782	0,805	»	»	»	0,826
	2,130	**2,127**	**2,128**	**2,128**	**2,126**	**2,124**
....	0,704	»	»	»	»	0,750
	»	**2,235**	**2,239**	**2,237**	**2,234**	**2,232**
....	0,592	»	»	»	»	0,642
	»	**2,404**	»	**2,407**	»	»
....	0,526	»	»	»	»	0,582
	»	**2,509**	**2,513**	**2,512**	»	»
....	»	»	»	»	»	»
....	»	»	»	»	»	»
	»	»	**2,697**	»	»	»
....	1,12	»	1,11	1,10	1,11	1,11
....	0,51	»	0,52	0,62	0,73	0,50
....	1,39	1,40	1,41	1,52	1,60	1,39
....	+0,00048	+0,00043	+0,00094	+0,00095	+0,00075	+0,00052

TABLEAU II (suite).

h.	Silicotungstate de sodium $Na^8 Si Tu^{12} O^{42}$ (conc.) ([1]).	Acétate de sodium $Na C^2 H^3 O^2$ ($\frac{1}{100}$ M).	Acétate de sodium $Na C^2 H^3 O^2$ ($\frac{1}{10}$ M).	Acétate de sodium $Na C^2 H^3 O^2$ (1 M).	Acétate de magnésium $Mg (C^2 H^3 O^2)^2$ ($\frac{1}{2}$ M).	Oxalate neutre de potassium $K^2C^2O^4$ (
980........	1,466	1,040	1,108	1,191	1,186	1,0
	1,634	**1,619**	**1,628**	**1,635**	**1,628**	**1,6**
940........	1,266	0,859	0,931	1,008	1,001	0,8
	1,848	**1,842**	**1,846**	**1,848**	**1,845**	**1,8**
900........	1,154	0,756	0,812	0,885	0,875	0,7
	2,000	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,0**
860........	1,063	»	0,722	0,790	0,779	»
	2,127	**2,130**	**2,128**	**2,125**	**2,130**	**2,1**
820........	0,991	»	»	0,721	»	»
	»	**2,244**	**2,241**	**2,236**	**2,240**	**2,2**
750........	0,900	»	»	»	»	»
	»	»	**2,412**	**2,404**	**2,409**	»
700........	0,838	»	»	»	»	»
	»	»	**2,519**	**2,510**	**2,516**	»
650........	»	»	»	»	»	»
	»	»	»	**2,605**	»	»
V_1........	1,11	1,18	1,14	1,11	1,10	1,1
V_2........	0,66	0,50	0,50	0,52	0,50	0,5
A_m........	1,55	1,32	1,36	1,41	1,40	1,3
D.........	+0,00037	+0,00061	+0,00047	+0,00041	+0,00039	+0,0

([1]) 250^g de sel pour 1^l de solution.

TABLEAU II (*suite*).

	Oxalate neutre de potassium $K^2C^2O^4$ ($\frac{1}{20}$ M).	Oxalate neutre de potassium $K^2C^2O^4$ ($\frac{1}{2}$ M).	Oxalate acide de potassium KHC^2O^4 ($\frac{1}{4}$ M).	Tartrate neutre de potassium $K^2C^4H^4O^6$ ($\frac{1}{200}$ M).	Tartrate neutre de potassium $K^2C^4H^4O^6$ ($\frac{1}{20}$ M).	Tartrate neutre de potassium $K^2C^4H^4O^6$ ($\frac{1}{2}$ M).
....	1,112	1,159	1,248	»	»	1,197
	1,627	**1,649**	**1,629**	»	»	**1,643**
....	0,953	1,011	1,046	0,895	0,962	1,026
	1,846	**1,852**	**1,847**	**1,844**	**1,845**	**1,850**
....	0,844	0,905	0,908	0,778	0,845	0,909
	2,000	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**
....	0,757	0,819	0,801	0,682	0,754	0,817
	2,127	**2,126**	**2,128**	**2,132**	**2,128**	**2,124**
....	»	0,752	0,716	»	0,692	0,751
	2,240	**2,236**	»	»	**2,241**	**2,234**
....	»	0,711	»	»	»	0,701
	2,408	**2,402**	»	»	»	**2,400**
....	»	»	»	»	»	»
	2,517	**2,507**	»	»	»	**2,504**
....	»	»	»	»	»	»
	»	**2,601**	»	»	»	»
....	1,13	1,11	1,11	1,17	1,13	1,11
....	0,49	0,50	0,55	0,51	0,51	0,52
....	1,35	1,39	1,44	1,34	1,38	1,41
....	+0,00061	+0,00056	+0,00022	+0,00048	+0,00052	+0,00045

Tableau II (suite).

h.	Tartrate neutre de potassium $K^2C^4H^4O^6$ (sat.).	Éthylsulfate de sodium $KC^2H^5SO^4$ (sat.).	Sulfocyanate de potassium K Cy S ($\frac{1}{10}$ M).	Sulfocyanate de potassium K Cy S (1 M).	Sulfocyanate de sodium Na Cy S ($\frac{1}{100}$ M).	Sulfocyanate de sodium Na Cy S ($\frac{1}{10}$ M).
980........	1,216	»	1,427	»	»	»
	1,671	»	**1,584**	»	»	»
940........	1,045	1,275	1,205	1,450	1,016	1,18
	1,861	**1,697**	**1,841**	**1,820**	**1,842**	**1,84**
900........	0,928	1,018	1,092	1,289	0,913	1,07
	2,000	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,00**
860........	0,841	0,910	1,013	1,190	0,838	0,99
	2,114	**2,155**	**2,129**	**2,131**	**2,131**	**2,12**
820........	0,784	0,809	0,955	1,118	»	0,9
	2,215	**2,290**	**2,242**	**2,242**	»	**2,24**
750........	»	»	»	»	»	»
	2,369	**2,469**	**2,411**	**2,408**	»	»
700........	»	»	»	»	»	»
	2,467	**2,573**	**2,516**	**2,513**	»	»
650........	»	»	»	»	»	»
	»	»	»	**2,608**	»	»
600........	»	»	»	»	»	»
	»	«	»	**2,695**	»	»
V_1........	1,15	»	»	»	1,19	1,1
V_2........	0,59	»	»	»	0,59	0,6
A_m........	1,44	1,48	1,50	1,63	1,40	1,4
D.........	+0,00035	+0,00052	+0,00058	+0,00037	+0,00069	+0,0

TABLEAU II (suite).

h.	Platinocyanure de potassium K^2PtCy^4 ($\frac{1}{20}$ M).	Platinocyanure de potassium K^2PtCy^4 ($\frac{1}{2}$ M).	Platinocyanure de baryum Ba Pt Cy^4 ($\frac{1}{20}$ M).	Platinocyanure de magnésium Mg Pt Cy^4 ($\frac{1}{100}$ M).	Platinocyanure de magnésium Mg Pt Cy^4 ($\frac{1}{20}$ M).
980........	»	»	»	»	»
940........	1,320	»	1,445	1,237	1,396
	1,837	»	**1,802**	**1,844**	**1,823**
900	1,125	1,334	1,200	1,066	1,177
	2,000	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**
860........	0,985	1,156	1,044	0,936	1,026
	2,128	**2,148**	**2,130**	**2,127**	**2,127**
820........	0,870	1,022	0,921	0,825	0,905
	2,240	**2,262**	**2,239**	**2,237**	**2,240**
750........	»	0,847	0,755	»	0,741
	2,408	**2,429**	**2,408**	»	**2,408**
700........	»	»	»	»	»
	2,514	**2,530**	**2,513**	»	**2,516**
V_1........	1,13	1,08	1,10	1,13	1,11
V_2........	0,72	0,76	0,73	0,68	0,73
A_m........	1,59	1,68	1,63	1,55	1,62
D.........	—0,00019	—0,00031	—0,00036	—0,00007	—0,00031

TABLEAU II (suite).

	Platinocyanure de magnésium Mg Pt Cy^4 (sat.).	Chlorure de potassium K Cl (1 M).	Chlorure de sodium Na Cl ($\frac{1}{100}$ M).	Chlorure de sodium Na Cl ($\frac{1}{10}$ M).	Chlorure de sodium Na Cl (1 M).	Chlorure de lithium Li Cl (1 M).
....	»	1,292	»	»	1,287	1,286
	»	**1,639**	»	»	**1,642**	**1,636**
....	»	1,125	0,898	1,004	1,123	1,120
	»	**1,851**	**1,843**	**1,844**	**1,850**	**1,849**
....	1,485	1,018	0,788	0,898	1,016	1,012
	2,000	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**
....	1,269	0,943	»	0,825	0,938	0,933
	2,176	**2,125**	**2,129**	**2,128**	**2,126**	**2,127**
....	1,117	0,899	»	»	0,891	0,889
	2,298	**2,233**	»	**2,240**	**2,235**	**2,237**
....	0,920	»	»	»	»	»
	2,466	**2,398**	»	**2,410**	**2,401**	**2,406**
....	0,812	»	»	»	»	»
	2,570	**2,503**	»	**2,518**	**2,507**	**2,511**
....	1,02	1,10	1,19	1,13	1,10	1,10
...	0,77	0,56	0,52	0,52	0,56	0,55
...	1,75	1,46	1,33	1,39	1,46	1,45
....	−0,00044	+0,00063	+0,00062	+0,00066	+0,00062	+0,00064

TABLEAU II (suite).

h.	Chlorure de rubidium Rb Cl (1 M).	Chlorure de césium Cs Cl (1 M).	Chlorure de strontium Sr Cl² (½ M).	Chlorure de baryum Ba Cl² (½ M).	Chlorure de calcium Ca Cl² (½ M).	Chlorure de calcium
980	1,283 **1,638**	1,300 **1,627**	1,307 **1,636**	1,317 **1,641**	1,310 **1,639**	
940	1,117 **1,851**	1,130 **1,847**	1,137 **1,849**	» »	1,142 **1,850**	1 **1**
900	1,011 **2,000**	1,021 **2,000**	1,028 **2,000**	1,040 **2,000**	1,033 **2,000**	1 **2**
860	0,936 **2,124**	0,949 **2,122**	0,948 **2,123**	» »	0,952 **2,128**	1 **2**
820	» **2,233**	0,911 **2,227**	0,898 **2,233**	» »	0,929 **2,237**	0 **2**
750	» **2,398**	» **2,394**	» **2,399**	» »	» **2,402**	0 **2**
700	» »	» **2,496**	» **2,503**	» »	» **2,507**	 **2**
650	» »	» »	» »	» »	» **2,602**	
600	» »	» »	» »	» »	» **2,689**	
V_1	1,11	1,10	1,09	1,09	1,09	1
V_2	0,56	0,56	0,55	0,56	0,56	(
A_m	1,45	1,46	1,46	1,47	1,47	
D	+0,00058	+0,00066	+0,00059	+0,00051	+0,00069	+(

TABLEAU II (*suite*).

h.	Bromure de strontium Sr Br² (½ M).	Bromure de baryum Ba Br² (½ M).	Bromure de magnésium Mg Br² (½ M).	Bromure de calcium Ca Br² ($\frac{1}{200}$ M).	Bromure de calcium Ca Br² ($\frac{1}{20}$ M).	Bromure de calcium Ca Br² (½ M).
980........	»	»	»	»	»	»
940........	1,321	1,324	1,305	1,051	1,164	1,318
	1,847	**1,846**	**1,846**	**1,849**	**1,850**	**1,847**
900........	1,209	1,210	1,194	0,963	1,075	1,206
	2,000	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**
860........	1,132	1,134	1,120	0,917	1,017	1,130
	2,126	**2,125**	**2,127**	**2,127**	**2,127**	**2,128**
820........	1,082	1,084	1,072	0,883	0,983	1,080
	2,235	**2,232**	**2,237**	**2,237**	**2,237**	**2,237**
750........	»	»	»	»	»	1,028
	2,401	**2,399**	**2,405**	»	»	**2,401**
700........	»	»	»	»	»	»
	2,505	**2,504**	**2,508**	»	»	**2,506**
V_1........	1,09	1,09	1,09	1,14	1,11	1,09
V_2........	0,66	0,66	0,65	0,54	0,58	0,65
A_m........	1,57	1,57	1,56	1,40	1,47	1,57
D..........	+0,00062	+0,00061	+0,00066	+0,00092	+0,00086	+0,000[illegible]

TABLEAU II (suite).

	Iodure de potassium KI ($\frac{1}{100}$ M).	Iodure de potassium KI ($\frac{1}{10}$ M).	Iodure de potassium KI (1 M).	Iodure de sodium Na I (1 M).	Iodure de lithium Li I (1 M).	Iodure de calcium Ca I^2 ($\frac{1}{2}$ M).
....	»	»	»	»	»	»
....	1,229	1,400	»	»	»	»
	1,844	**1,844**	»	»	»	»
....	1,163	1,318	1,505	1,543	1,518	1,558
	2,000	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**
....	»	1,266	1,423	1,452	1,442	1,458
	2,126	**2,127**	**2,131**	**2,135**	**2,132**	**2,135**
....	»	1,229	1,369	1,393	1,391	»
	»	**2,238**	**2,241**	**2,249**	**2,244**	**2,250**
....	»	1,182	1,311	1,329	1,310	»
	»	**2,406**	**2,405**	**2,415**	**2,413**	»
....	»	»	1,282	»	1,274	»
	»	»	**2,509**	**2,518**	**2,520**	»
....	1,18	1,13	1,09	1,08	1,09	1,07
....	0,66	0,72	0,82	0,83	0,83	0 83
....	1,48	1,59	1,73	1,75	1,74	1,76
....	+0,00117	+0,00093	+0,00067	+0,00063	+0,00073	+0,00043

CHAPITRE IV.

I. — Branche négative.

Nous allons faire usage des matériaux que fournit le Tableau II pour étudier les analogies et les différences entre les courbes électrocapillaires, d'après la nature du corps dissous et la concentration.

Considérons, dans le Tableau II, les nombres relatifs à la branche négative, c'est-à-dire ceux qui sont écrits en chiffres gras. Nous trouvons, d'une manière générale, que ces nombres sont peu différents pour les diverses courbes, abstraction faite du voisinage immédiat du maximum. En d'autres termes, *on peut, par une translation parallèle à l'axe des abscisses, amener les diverses courbes à coïncider approximativement par leur branche négative, depuis l'extrémité de cette branche jusqu'à quelque distance du maximum* (1). Cette quasi-coïncidence s'étend d'autant plus loin que le maximum est moins différent de la valeur 1000.

Nous allons examiner plus en détail cette relation, et préciser le degré d'approximation qu'elle comporte.

Solutions normales. — Le Tableau qui suit donne, pour les composés des divers métaux, les valeurs extrêmes des abscisses correspondant aux diverses ordonnées, extraites du Tableau II, en tenant compte seulement des solutions normales, et faisant abstraction de celles pour lesquelles le maximum est inférieur à 980. On n'a pas inscrit les nombres relatifs à l'ordonnée 980, qui sont naturellement un peu variables suivant la valeur du maximum.

(1) *Comptes rendus,* 1er février 1892.

TABLEAU III.

h.	940.	860.	820.	750.	700.
K	1,847	2,123	2,232	2,398	2,502
	1,853	2,128	2,238	2,404	2,511
Na	1,841	2,124	2,235	2,401	2,507
	1,848	2,130	2,240	2,408	2,513
Li	1,845	2,127	2,237	2,406	2,511
	1,849	2,129	2,243	2,413	2,520
Rb	1.849	2,124	2,231	2,394	2,502
	1,853	2,128	2,234	2,402	2,508
Cs	1,847	2,120	2,227	2,388	2,490
	1,854	2,122	2,227	2,394	2,496
Ba	1,846	2,125	2,234	2,400	»
Sr	1,846	2,123	2,233	2,399	2,503
	1,948	2,123	2,234	»	»
Ca	1,838	2,124	2,235	2,402	2,507
	1,850	2,130	2,243	2,413	2,518
Mg	1,837	2,125	2,234	2,402	2,507
	1,849	2,132	2,245	2,418	2,522
Al	1,849	2,127	2,238	2,407	»
Gl	1,848	2,126	2,238	2,410	2,517

Pour les métaux K, Na, Li, Rb, Cs, Sr, les différences entre les nombres relatifs à un même métal ne dépassent pas notablement les erreurs expérimentales. Si l'on admet en effet comme possible une erreur de $0^{\text{volt}},002$, chacun des nombres du Tableau II peut comporter une erreur de $0^{\text{volt}},004$, puisqu'il résulte de la différence des mesures faites à l'ordonnée 900 et à une autre ordonnée. Une différence de $0^{\text{volt}},008$ est donc admissible entre les nombres extrêmes, et cette différence est à peine dépassée.

Pour Ca et Mg, les petites divergences qui existent sont dues aux hypophosphites, qui donnent des pentes un peu moindres que les autres sels. Pour Ba, Al, Gl, une seule courbe a été obtenue répondant aux conditions du Tableau.

...n compare les nombres relatifs aux divers métaux,

on trouve quelques différences, assez peu importantes, mais pourtant supérieures aux erreurs d'expérience. Le lithium donne une pente un peu moindre, et le césium une pente un peu plus grande que les autres métaux. Toutes ces différences sont en somme minimes, et seraient à peu près insensibles si les courbes électrocapillaires étaient figurées à une échelle usuelle.

Il nous reste à examiner les solutions normales pour lesquelles le maximum est inférieur à 980, et qui ne figurent pas dans le Tableau III.

Si le maximum est supérieur à 950, les nombres relatifs aux ordonnées qui ne dépassent pas 900 sont d'accord avec ceux du Tableau; la loi énoncée s'applique donc ici avec la même approximation.

Pour l'ordonnée 940, l'influence du maximum se fait sentir, et les nombres sont plus petits, d'autant plus que le maximum est plus déprimé.

Avec les solutions qui donnent des maxima inférieurs à 950, la vérification est moins immédiate. L'effet du maximum se fait déjà sentir à l'ordonnée 900, et par conséquent les nombres du Tableau II ne sont plus immédiatement comparables; il faut examiner si, par l'addition à ces nombres d'une constante choisie pour chaque solution, on peut faire coïncider toutes les courbes aux ordonnées 860, 820, 750, 700.

C'est ce qui a lieu, en effet, au même degré d'approximation que tout à l'heure. On peut donc amener toutes les courbes des solutions normales à coïncider sensiblement, sur la branche négative, jusqu'à l'ordonnée 860, et la coïncidence se poursuit d'autant plus haut que le maximum est plus voisin de la valeur 1000.

Effet de la concentration. — Le Tableau suivant donne de même, pour les sels de potassium, de concentrations diverses, les valeurs extrêmes des abscisses pour diverses ordonnées, relevées dans le Tableau II. On n'a

tenu compte que des solutions qui ont des maxima compris entre 980 et 1010.

TABLEAU IV.

h.	940.	860.	820.	750.	700.
Centinormale....	1,840	2,126	2,240	»	»
	1,844	2,132	»	»	»
Décinormale	1,837	2,125	2,238	2,405	2,510
	1,846	2,129	2,242	2,411	2,517
Normale........	1,847	2,123	2,232	2,398	2,502
	1,853	2,128	2,238	2,404	2,511
> 2 M..........	1,856	2,112	2,210	2,366	2,464
	1,870	2,119	2,223	2,387	2,490

Ce Tableau montre nettement que la pente de la branche négative augmente un peu avec la concentration; le fait est naturellement plus sensible sur les nombres relatifs aux ordonnées éloignées de l'ordonnée 900, où les courbes coïncident.

Avec les sels de sodium, le phénomène paraît de même sens, mais il est moins marqué et ne dépasse guère les erreurs expérimentales. Il en est de même pour les autres métaux, où du reste les sels étudiés sont bien moins nombreux.

II. — LARGEUR DES COURBES.

Nous appelons *largeur de la courbe à la hauteur h* la différence des deux abscisses qui correspondent à une même valeur *h* de l'ordonnée. Le Tableau II permet de calculer cette largeur, en faisant la différence des deux nombres inscrits en face de chacune des valeurs de *h*; cette largeur sera donc exprimée en volts. Ce calcul a été fait pour tous les nombres du Tableau.

Influence de la concentration sur la largeur. — Le Tableau V qui suit comprend les sels pour lesquels des mesures ont été faites à plusieurs concentrations dont les rapports sont des multiples de 10; on y a joint aussi quelques solutions saturées.

On y a inscrit, pour les hauteurs 940, 900, 860 et 820, les largeurs λ des courbes, et les accroissements δλ que prennent ces largeurs quand la concentration devient 10 fois plus petite.

TABLEAU V.

	940.		900.		860.		820.	
h.	λ.	δλ.	λ.	δλ.	λ.	δλ.	λ.	δλ.
$KAzO^3$ ($\frac{1}{100}$M)...	0,933	0,071	1,211	0,062	»	»	»	»
id. ($\frac{1}{10}$M)....	0,862	0,095	1,149	0,090	1,377	0,081	»	»
id. (1 M).....	0,767	»	1,059	»	1,296		1,497	»
$SR(AzO^3)^2$ ($\frac{1}{200}$M).	0,919	0,069	1,196	0,064	1,425	0,065	»	»
id. ($\frac{1}{20}$M).	0,850	0,094	1,132	0,080	1,360	0,073	»	»
id. ($\frac{1}{2}$M)..	0,756	»	1,052	»	1,287	»	1,490	»
K^2HPO^4 ($\frac{1}{10}$M)...	0,900	0,038	1,144	0,049	»	»	»	»
id. (1 M)....	0,862	»	1,095	»	1,282	»	»	»
id. (6,06 M).	0,966	»	1,145	»	1,300	»	»	»
K^3AsO^4 ($\frac{1}{100}$M)..	0,891	0,055	1,127	0,067	»	»	«	»
id. ($\frac{1}{10}$M)...	0,836	0,029	1,060	0,041	»	»	»	»
id. (1 M)....	0,807	»	1,019	»	1,177	»	»	»
K^2HAsO^4 ($\frac{1}{100}$M).	0,940	0,069	1,193	0,080	1,419	0,108	»	»
id. ($\frac{1}{10}$M)..	0,871	0,047	1,113	0,058	1,311	0,066	»	»
id. (1 M)...	0,824	»	1,055	»	1,245	»	»	»
KH^2AsO^4 ($\frac{1}{100}$M).	0,979	0,087	1,258	0,104	1,477	0,108	1,663	0,[illegible]
id. ($\frac{1}{10}$M)..	0,892	0,108	1,154	0,110	1,369	0,108	1,556	»
id. (1 M)...	0,784	»	1,044	»	1,261	»	»	»
Na^2SO^4 ($\frac{1}{200}$M)...	0,970	0,055	1,257	0,074	1,472	0,071	»	»
id. ($\frac{1}{20}$M)....	0,915	0,042	1,183	0,054	1,401	0,063	1,588	0,[illegible]
id. ($\frac{1}{2}$M).....	0,873	»	1,129	»	1,338	»	1,523	»
Li^2SO^4 ($\frac{1}{200}$M)...	0,955	»	»	»	»	»	»	»
id. ($\frac{1}{2}$M).....	0,869	»	1,126	»	1,340	»	1,527	»
$MgSO^4$ ($\frac{1}{200}$M)...	0,945	0,033	1,205	0,036	»	»	»	»
id. ($\frac{1}{20}$M)....	0,912	0,052	1,169	0,049	1,371	0,036	»	»
id. ($\frac{1}{2}$M).....	0,860	»	1,120	»	1,335	»	1,521	»
id. (conc. [1]).	0,855	»	1,103	»	1,313	»	1,497	»
$Al^2(SO^4)^3$ ($\frac{1}{600}$M).	0,937	0,027	1,201	0,033	1,422	0,043	1,611	0,[illegible]
id. ($\frac{1}{60}$M)..	0,910	0,043	1,168	0,046	1,379	0,044	1,565	0,[illegible]
ld. ($\frac{1}{6}$M)...	0,867	»	1,122	»	1,335	»	1,522	»
id. (sat.)...	0,855		1,107		1,319		»	

(1) Densité 1,213.

corps qui relèvent le maximum, ce relèvement étant croissant avec la concentration [1]. Pour les corps qui dépriment le maximum, la loi s'applique partout.

Cette loi est générale et se trouve encore confirmée par les valeurs de λ tirées du Tableau II, qui n'ont pu trouver place dans le Tableau V, parce que les concentrations n'étaient pas dans un rapport décimal.

2° Pour un même corps, $\delta\lambda$ ne varie pas beaucoup avec la concentration. On peut donc dire que la variation de λ est à peu près proportionnelle au logarithme de la concentration. Cette loi n'est pas rigoureuse, à beaucoup près, mais elle donne une idée exacte de la marche du phénomène;

3° Toutes choses égales d'ailleurs, $\delta\lambda$ varie peu avec la hauteur considérée; il faut pourtant excepter le voisinage du maximum, surtout pour les corps actifs et les concentrations un peu fortes;

4° Les valeurs de $\delta\lambda$ sont notablement différentes pour les divers sels; elles sont presque toujours plus grandes pour les corps actifs que pour les autres. En moyenne, $\delta\lambda$ est de l'ordre de 0,1 volt.

Nous examinerons plus tard la signification théorique de ces résultats.

III. — Comparaison des λ avec divers corps.

Il convient de faire cette comparaison avec des concentrations qui soient elles-mêmes comparables. Les solutions *normales* ont été surtout employées dans ces expériences, et le Tableau suivant donne les valeurs de λ trouvées, avec

(1) Tant qu'on ne dépasse pas la concentration 1 M, la loi s'applique à presque toute l'étendue de la courbe, le maximum étant alors peu relevé. L'exception ne comprend une certaine étendue que pour le carbonate de potassium et le phosphate dipotassique, qui donnent des relèvements considérables en solutions concentrées.

Nous remarquerons : 1° qu'il y a une grande analogie entre les sels d'un même acide, et que la base est à peu près indifférente ;

2° Que les sels peu actifs donnent des largeurs λ assez peu différentes ; ainsi, pour la hauteur 900, par exemple, ces largeurs sont voisines de 1,1 volt ;

3° Que les sels actifs donnent des largeurs plus petites, et d'autant plus que le maximum est plus déprimé. Cependant, les platinocyanures ont des largeurs plus grandes que ne le ferait supposer leur activité considérable. C'est que ces sels, comme nous le verrons, font exception parmi les sels des bases métalliques, et se rapprochent de certains composés organiques, auxquels la remarque précédente n'est plus applicable.

IV. — Diamètres.

Les diamètres sont les lieux géométriques des milieux des cordes parallèles à l'axe des V. Leur étude fournit des renseignements utiles, d'autant plus que les branches négatives étant presque superposables, les différences qui existent entre les branches positives ressortent sur les diamètres. Les diamètres ont tous été calculés d'après le Tableau II et tracés graphiquement.

Soit a l'abscisse d'un point du diamètre, à la hauteur h ; nous désignons par D la valeur moyenne de $\frac{da}{dh}$, calculée entre les hauteurs 980 et 820 autant que possible, ou entre des limites plus rapprochées si les données manquent. Ces valeurs D sont inscrites au Tableau II. Les abscisses a étant négatives, *les valeurs positives de* D *correspondent à un diamètre qui penche du côté de la branche positive, de sorte que, à même hauteur, la pente de la courbe électrocapillaire est plus grande sur la branche positive que sur la branche négative.*

C'est là le cas général pour les corps de la première

classe ([1]). Les exceptions sont rares, et la plus importante est fournie par les platinocyanures, où la disposition est inverse ([2]).

L'inclinaison du diamètre est généralement assez grande pour qu'il en résulte une dissymétrie bien marquée de la courbe; ainsi, entre le haut et le bas du diamètre, il peut exister une différence d'abscisse dépassant 0,2 volt.

L'inclinaison varie avec la concentration. En général, quand celle-ci augmente, *le sens de la variation d'inclinaison du diamètre correspond à un déplacement de son extrémité supérieure vers la branche négative,* son extrémité inférieure étant supposée fixe. Ainsi, la concentration augmentant, le diamètre tend à se redresser s'il penche vers la branche positive, et à s'incliner davantage s'il penche vers la branche négative.

Si l'on représente les courbes électrocapillaires à l'échelle usuelle, les diamètres semblent rectilignes, sauf dans certains cas (platinocyanures). En réalité, les diamètres possèdent presque toujours une certaine courbure, bien sensible à l'approximation obtenue.

La figure 3 montre quelques exemples de diamètres, choisis parmi les plus typiques.

Le degré de la courbure du diamètre sera défini par la *flèche* de la courbe, mesurée parallèlement à l'axe des abscisses. L'arc utilisé pour cette mesure a pour extrémités deux ordonnées dont les valeurs diffèrent de 100^{mm}; cet arc est pris dans la portion du diamètre où la courbure est la plus forte. Le sens de la courbure est désigné par le signe de $\frac{d^2a}{dh^2}$. La concavité du diamètre est tournée vers la

([1]) *Comptes rendus*, 1er février 1892 et 23 juillet 1900. Dejà, en 1891, M. F. Paschen avait signalé cette dissymétrie pour quelques chlorures et bromures (*Wied. Ann.*, t. XLIII).

([2]) *Comptes rendus*, 23 juillet 1900. Nous verrons par la suite que les phénols et d'autres composés organiques se comportent comme les platinocyanures.

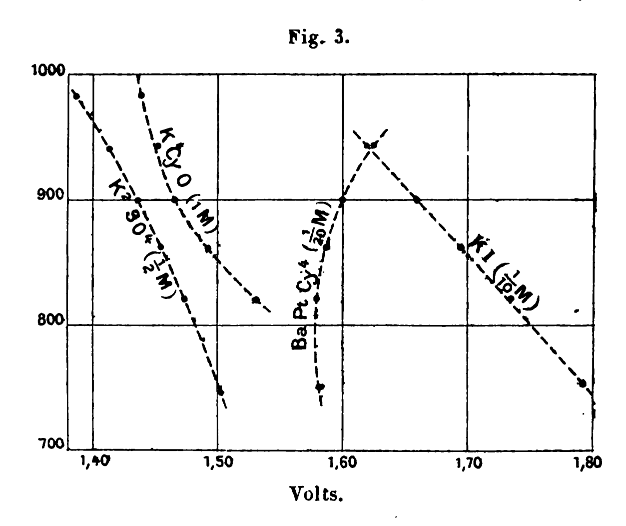
branche positive ou vers la branche négative de la courbe électrocapillaire, suivant que cette dérivée est > 0 ou < 0, quel que soit du reste le signe de $\frac{da}{dh}$.

Nous allons passer en revue les principales familles de corps étudiés au Tableau II.

Bases. — D varie de 0,00105 à 0,00135. Le diamètre est fortement incliné. La portion étudiée est trop petite pour apprécier sa courbure.

Azotates. — En solutions normales, D varie de 0,0001 7

Fig. 3.



à 0,0009. L'inclinaison du diamètre est bien plus petite qu'avec presque tous les autres sels, et la courbe électrocapillaire est presque symétrique.

En passant des solutions très étendues aux solutions concentrées, D diminue et le diamètre se redresse. Ainsi, avec $KAzO^3$ ($\frac{1}{100}$M), on a 0,00050 et 0,00016 avec 1 M. En solutions très concentrées [$Ca(AzO^3)^2$], D devient négatif, et le diamètre s'incline un peu du côté de la branche négative.

En solutions normales ou plus concentrées, la courbure

est négative et assez sensible (0,0015 à 0,004). Les solutions étendues donnent, en général, des courbures positives.

Azotites. — L'inclinaison est un peu plus grande, D varie de 0,00041 à 0,00037 en solutions normales; on a 0,00036 pour $KAzO^2$ concentré. Courbures négatives assez marquées, 0,003 à 0,005.

Borates. — Avec le borax, seul employé, D est de 0,00065 en solution saturée. Courbure négative assez sensible.

Carbonates. — Inclinaison considérable. D varie de 0,00084 à 0,00076 en solutions normales, et diminue légèrement en solutions concentrées (K^2CO^3). Courbures positives peu marquées, 0,001 à 0,002.

Cyanates. — Avec K Cy O, seul employé, D vaut 0,00058 en solution normale et 0,00057 en solution concentrée. Courbure négative forte, 0,009 en solution normale, et 0,010 en solution saturée. La flèche diminue vers les extrémités, en sorte que le diamètre présente une sorte de coude.

Phosphates et arséniates. — Les valeurs de D sont d'autant plus grandes que le sel contient plus d'atomes de métal; ainsi les trois arséniates de Na, pour la concentration 1M, donnent 0,00054, 0,00077 et 0,00105. Les phosphates sont très analogues. La variation avec la concentration est peu sensible. Courbures positives, faibles et souvent insensibles, un peu plus marquées avec les sels monométalliques.

Phosphites. — D varie de 0,00080 à 0,00051 en solutions normales. Courbures négatives faibles (0,0015 à 0,0025).

Hypophosphites. — Les sels de Na et de Li donnent pour D les valeurs 0,00053 et 0,00052 en solutions normales; les sels de Sr et Mg donnent 0,00035 et 0,00033. La différence entre les deux groupes est grande et constitue une anomalie. En solution concentrée, le sel

de Na donne 0,00073, nombre plus grand que la solution normale, ce qui est une autre anomalie.

Les courbures sont négatives et très faibles. Pourtant le sel de Na saturé donne une flèche de 0,004. Le sel de Ba saturé donne exceptionnellement une courbure positive assez forte (0,007).

Sulfates. — En solutions normales, D varie de 0,00058 à 0,00054. Conformément à la loi générale, il y a augmentation quand la concentration diminue, mais ici elle n'est pas considérable. Le sel d'alumine fait exception en solution centinormale, mais en solutions aussi étendues les nombres sont moins certains.

Courbures positives faibles, mais bien nettes et régulières. La flèche est d'ordinaire 0,001 ou 0,002. Le sel de Mg (saturé) donne une courbure un peu plus forte, 0,004 environ.

Hyposulfates. — Le sel de Na, seul étudié, donne 0,00048 en solution concentrée; pas de courbure sensible.

Sulfites. — Le sel de Na, seul étudié, donne 0,00094 en solution normale. Courbure positive assez marquée.

Hyposulfites. — Le sel de Na, seul étudié, donne 0,00095 en solution normale et 0,00075 en solution concentrée. Courbure positive faible.

Séléniates. — Le sel de K, seul étudié, donne 0,00052 en solution normale, nombre très voisin de ceux des sulfates. Courbure positive modérée (0,003).

Acétates. — La solution normale D varie de 0,00039 à 0,00041, et augmente notablement quand la concentration diminue. Courbure insensible. Cependant le sel de Na montre une certaine courbure négative à l'extrémité inférieure du diamètre.

Oxalates neutres. — Le sel de K, seul étudié, donne 0,00056 en solution normale, et des nombres un peu plus forts en solutions étendues. Courbure positive modérée

(0,003 environ). Avec le sel de K en solution normale, le diamètre présente à son extrémité inférieure une courbure négative assez marquée; il montre donc un point d'inflexion. Avec les autres solutions, les diamètres ne sont pas prolongés assez loin pour montrer cette particularité.

Tartrates neutres. — Le sel de K, seul étudié, donne 0,00045 en solution normale. Les nombres sont d'autant plus grands que la concentration est plus petite. Le diamètre, presque rectiligne à sa partie supérieure, montre une courbure positive bien marquée vers le bas.

Sulfocyanates. — En solution normale D varie de 0,00034 à 0,00037. Les nombres augmentent rapidement quand la concentration diminue. Courbures négatives bien marquées; en solution normale, 0,004 environ. La flèche diminue vers l'extrémité inférieure du diamètre. En solutions très étendues, la courbure devient faible ou insensible.

Ferrocyanures. — Le sel de K, seul étudié, donne 0,00082 en solution normale, et un nombre à peine plus fort en solution centinormale. Courbure positive assez marquée.

Platinocyanures. — Ces sels donnent pour D des valeurs négatives, qui décroissent rapidement quand la concentration augmente; ainsi le sel de Mg passe de —0,00007 à —0,00044. Le diamètre est donc incliné vers la branche négative. Il faut remarquer que les courbures étant fortes, les nombres donnés dépendent beaucoup des limites entre lesquelles D a été calculé, car le diamètre, vers son extrémité inférieure, a une inclinaison faible ou même inverse (*fig.* 3).

Courbures négatives fortes, de 0,004 à 0,007 en solutions normales. Elles sont un peu moindres pour les solutions très étendues, et aussi pour la solution saturée du du sel de Mg.

Cobalticyanures. — Le sel de K, seul étudié, donne,

comme les platinocyanures, une valeur négative pour D, mais bien moins marquée (—0,00005 en solution normale). Courbure insensible.

Chlorures. — En solutions normales, D varie de 0,00051 à 0,00069. Les nombres varient peu avec la concentration, pour le sel de Na. Le sel de Ca, concentré, donne un nombre faible, 0,00018. Courbure insensible, sauf vers le bas du diamètre, où existe une faible courbure négative. Le sel de Ca saturé donne une courbure négative assez marquée.

Bromures. — En solutions normales, D varie de 0,00061 à 0,00073. Avec le sel de K les nombres diminuent de 0,00092 à 0,00073 en passant de la solution centinormale à la solution normale. Le sel de Na saturé donne un nombre faible, 0,00033. Faible courbure négative, plus marquée avec le sel de Na saturé.

Iodures. — En solutions normales D varie de 0,00063 à 0,00073, en négligeant le nombre très incertain donné par le sel de Ca. Le sel de K donne une variation considérable avec la concentration, 0,00117 à 0,00067 en passant de la solution centime à la solution normale. La courbure est insensible, ou très faible et négative.

Les *sulfocarbonates, silicotungstates, éthylsulfates* donnent l'inclinaison ordinaire du diamètre. Les seconds seuls donnent une courbure sensible, qui est négative.

Sels acides. — Les sulfates, carbonates et oxalates ont été expérimentés comme sels acides. Les valeurs de D sont plus petites que pour les sels neutres, comme nous l'avions remarqué avec les phosphates et arséniates. Les sels acides se rapprochent ainsi des acides oxygénés qui donnent, comme nous le verrons bientôt, des diamètres bien moins inclinés que leurs sels.

Les courbures des diamètres pour les sels acides ne sont sensibles qu'avec le bicarbonate de potassium, qui donne une courbure négative assez marquée, 0,003 environ.

V. — Abscisse du maximum.

Le Tableau II donne, pour chaque solution, la valeur absolue A_m de l'abscisse du maximum, calculée au moyen des nombres du Tableau eux-mêmes, en traçant le diamètre et le prolongeant jusqu'à la hauteur qui correspond au maximum électrocapillaire.

Cette abscisse est très différente pour les diverses solutions. En d'autres termes, les courbes étant amenées à coïncider au point de hauteur 900 (branche négative), et coïncidant sensiblement pour le reste de cette branche, ont leurs maxima à des abscisses notablement différentes.

Effet de la concentration. — Quand elle s'accroît, le maximum se rapproche de la branche négative, car A_m augmente. Cette loi est tout à fait générale pour les sels de la première classe, à part les sels concentrés qui relèvent beaucoup le maximum [1].

Nous avons vu que, la concentration croissant, la branche positive se rapproche de la branche négative (diminution de λ). Le maximum marche donc dans le même sens que la branche positive, mais d'une quantité moindre, comme le montrent les Tableaux II et V. On peut dire que cette marche du maximum est environ moitié de celle de la branche positive, mais cette relation est loin d'être toujours exacte.

Corps divers. — En solutions normales, on peut classer ainsi les divers sels, au point de vue qui nous occupe :

1° *Corps peu ou point actifs :* Carbonates, phosphates, phosphites, arséniates, sulfates, sulfites, séléniates, acétates, oxalates, tartrates et ferrocyanures. A_m est compris entre $1^{\text{volt}},37$ et $1^{\text{volt}},41$.

Corps modérément actifs : Azotates, azotites, cyanates,

---

[1] Pour ces sels, c'est-à-dire pour le carbonate de potassium et le phosphate dipotassique, A_m passe par un maximum pour une certaine concentration, puis diminue.

hypophosphites, sulfites, hyposulfites, cobalticyanures, chlorures. A_m varie de $1^{volt},41$ à $1^{volt},52$.

3° *Corps très actifs :* Sulfocarbonates, sulfocyanates, platinocyanures, bromures et iodures. A_m varie de $1^{volt},55$ à $1^{volt},76$.

Il est manifeste que le maximum est, en général, d'autant plus rapproché de la branche négative que l'activité est plus grande ([1]).

CHAPITRE V.

I. — Courbes des acides.

Le Tableau VII qui suit est relatif aux acides. Il est disposé comme le Tableau II. Cependant, comme les acides ne permettent pas de prolonger la courbe bien loin au delà du maximum, surtout lorsqu'ils sont un peu concentrés, il est arrivé quelquefois que le point de la branche négative de hauteur 900 n'a pu être mesuré. On a pris alors le point de même hauteur de la branche positive auquel on a attribué l'abscisse — 1 volt. C'est le cas de l'acide azotique (1 M), de l'acide sulfurique (5 M) et de l'acide oxalique ($\frac{1}{2}$ M).

([1]) Nous verrons plus tard que cet énoncé ne convient nullement à beaucoup de composés organiques (alcools, etc.).

TABLEAU VII.

	Acide azotique H Az O^3 (1 M).	Acide phosphorique H^3PO^4 (1 M).	Acide phosphoreux H^3PO^3 ($\frac{1}{2}$ M).	Acide hypophosphoreux H^3PO^2 (1 M).	Acide sulfurique H^2SO^4 ($\frac{1}{100}$ M).	Acide sulfurique H^2SO^4 ($\frac{1}{10}$ M).
....	1,406	1,155	1,203	1,284	1,017	1,083
	1,650	**1,625**	**1,604**	**1,519**	**1,614**	**1,620**
.....	1,149	0,982	1,001	1,024	0,853	0,916
	1,899	**1,844**	**1,840**	**1,829**	**1,837**	**1,841**
....	1,000	0,857	0,877	0,889	0,739	0,803
	»	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**
....	0,884	0,752	0,783	0,797	0,649	0,710
	»	**2,132**	**2,131**	**2,139**	**2,135**	**2,133**
....	0,786	»	0,701	»	0,573	0,633
	»	**2,255**	»	**2,253**	»	»
....	0,650	»	»	»	0,463	0,523
	»	»	»	»	»	»
....	0,571	»	»	»	0,407	0,463
	»	»	»	»	»	»
.....	0,513	»	»	»	»	0,428
	»	»	»	»	»	»
.....	»	»	1,14	1,12	»	»
.....	»	»	0,54	0,52	»	»
.....	1,53	1,38	1,40	1,40	1,30	1,34
.....	−0,00010	+0,00043	+0,00045	+0,00056	+0,00064	+0,00058

TABLEAU VII (suite).

h.	Acide sulfurique $H^2SO^4(\frac{1}{2}M)$.	Acide sulfurique $H^2SO^4(1M)$.	Acide sulfurique $H^2SO^4(2M)$.	Acide sulfurique $H^2SO^4(5M)$.	Acide acétique $C^2H^4O^2(1M)$.	Acide oxalique $C^2H^2O^4(\frac{1}{2}M)$.
980........	1,164	1,191	1,222	1,382	1,178	1,42
	1,633	**1,632**	**1,650**	**1,730**	**1,429**	**1,68**
940........	0,989	1,013	1,036	1,151	0,841	1,15
	1,847	**1,847**	**1,855**	**1,935**	**1,816**	**1,95**
900........	0,871	0,889	0,908	1,000	0,698	1,00
	2,000	**2,000**	**2,000**	»	**2,000**	»
860........	0,772	0,789	0,804	0,882	0,597	0,88
	2,132	**2,123**	»	»	**2,143**	»
820........	0,692	0,706	0,717	0,779	»	0,79
	»	**2,221**	»	»	»	»
750........	0,574	0,584	0,590	0,636	»	»
	»	»	»	»	»	»
700........	0,508	0,513	0,515	0,550	»	»
	»	»	»	»	»	»
650........	0,465	0,465	0,460	0,478	»	»
	»	»	»	»	»	»
V_1........	»	1,14	1,17	»	»	»
V_2........	»	0,54	0,60	»	»	».
A_m.......	1,39	1,40	1,43	1,56	1,30	1,55
D........	+0,00045	+0,00033	+0,00023	−0,00033	+0,00056	+0,00

TABLEAU VII (suite).

	Acide tartrique $C^4H^6O^6$ (sat.).	Acide sulfocyanique H Cy S (1 M).	Acide platinocyanhydrique H^2PtCy^4 ($\frac{1}{10}$ M).	Acide chlorhydrique H Cl ($\frac{1}{100}$ M).	Acide chlorhydrique H Cl ($\frac{1}{10}$ M).	Acide chlorhydrique H Cl (1 M).
..	»	»	»	1,061	»	1,308
	»	»	»	**1,617**	»	**1,627**
..	1,271	1,464	1,344	0,903	1,003	1,130
	1,708	**1,824**	**1,837**	**1,840**	**1,843**	**1,846**
..	0,996	1,293	1,135	0,795	0,897	1,018
	2,000	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**
..	0,846	1,184	0,987	0,720	0,824	0,937
	2,182	»	»	**2,126**	**2,130**	**2,128**
..	0,743	1,104	0,871	»	»	0,888
	»	»	»	»	**2,244**	»
..	0,616	0,992	0,707	»	»	»
	»	»	»	»	»	»
..	0,553	»	»	»	»	»
	»	»	»	»	»	»
..	»	1,13	1,15	1,19	1,15	1,14
..	»	0,77	0,76	0,52	0,53	0,60
..	1,49	1,64	1,61	1,32	1,38	1,46
..	+0,00031	+0,00005	—0,0058	+0,00070	+0,00068	+0,00054

TABLEAU VII (suite).

h	Acide chlorhydrique H Cl (2 M).	Acide bromhydrique H Br ($\frac{1}{100}$ M).	Acide bromhydrique H Br ($\frac{1}{10}$ M).	Acide bromhydrique H Br (1 M).	Acide iodhydrique HI ($\frac{1}{100}$ M).
980	1,391	1,148	1,286	»	1,346
	1,606	**1,623**	**1,619**	»	**1,618**
940	1,184	1,002	1,130	1,307	1,231
	1,846	**1,844**	**1,842**	**1,845**	**1,841**
900	1,065	0,928	1,039	1,196	1,168
	2,000	**2,000**	**2,000**	**2,000**	**2,000**
860	»	0,873	0,985	1,121	1,130
	»	**2,125**	**2,129**	**2,129**	**2,126**
820	»	0,843	0,952	1,073	1,102
	»	»	»	»	»
750	»	»	»	1,022	1,057
	»	»	»	»	»
700	»	»	»	»	1,035
	»	»	»	»	»
V_1	»	1,19	1,16	1,14	1,19
V_2	»	0,56	0,60	0,70	0,66
A_m	1,50	1,37	1,44	1,56	1,46
D	+0,00043	+0,00095	+0,00088	+0,00061	+0,00122

II. — Remarques sur les acides.

Nous allons répéter sur le Tableau VII l'examen que nous avons fait pour le Tableau II.

Branche négative. — Elle est fort raccourcie pour les acides, surtout concentrés. Avec les acides minéraux, en solutions normales, cette branche est sensiblement superposable avec celle des sels métalliques du Tableau II. L'effet de la concentration est peu sensible. Nous pouvons donc, pour ces acides, dire que la règle formulée pour les sels leur est applicable.

Les acides organiques faibles (acétique, tartrique) donnent une pente bien plus petite pour la branche négative. Nous verrons du reste, dans la seconde partie de ce Mémoire, que la quasi-identité des branches négatives n'est plus du tout une loi générale pour les non-électrolytes.

Largeurs λ. — La largeur augmente, comme pour les sels, à mesure que la concentration diminue. Le Tableau suivant donne les valeurs de λ pour diverses concentrations : on désigne, comme précédemment, par $\delta\lambda$ l'accroissement de λ quand la concentration devient dix fois plus petite.

On remarquera une grande anlaogie entre ce Tableau VIII et le Tableau V qui est relatif aux sels, quant à la variation de λ avec la concentration.

Valeurs de λ *pour les divers acides.* — Les acides non oxygénés se comportent sensiblement comme leurs sels ; on le verra en comparant les Tableaux VIII et VI. Nous avions déjà fait une remarque analogue pour les maxima.

Avec les acides oxygénés, cet énoncé n'est plus vrai d'une manière générale. Le plus souvent, λ est plus grand pour l'acide que pour ses sels (toujours en faisant abstraction du voisinage du maximum). La différence, déjà

TABLEAU VIII.

	980.		940.		900.		86[illegible]
h.	λ.	δλ.	λ.	δλ.	λ.	δλ.	λ.
H^2SO^4 ($\frac{1}{200}$M)...	0,597	0,060	0,984	0,059	1,261	0,064	1,486
id. ($\frac{1}{20}$ M)....	0,537	0,068	0,925	0,067	1,197	0,068	1,423
id. ($\frac{1}{2}$ M).....	0,469	»	0,858	»	1,129	»	1,360
id. (1 M).....	0,441	»	0,834	»	1,111	»	1,334
id. (2 M).....	0,428	»	0,819	»	1,092	»	»
id. (5 M).....	0,348	»	0,784	»	»	»	»
H Cl ($\frac{1}{100}$ M).....	0,556	»	0,937	0,097	1,205	0,102	1,406
id. ($\frac{1}{10}$ M)......	»	»	0,840	0,124	1,103	0,121	1,306
id. (1 M).......	0,319	»	0,716	»	0,982	»	1,191
id. (2 M).......	0,215	»	0,662	»	0,935	»	»
H Br ($\frac{1}{100}$ M).....	0,475	0,142	0,842	0,130	1,072	0,111	1,252
id. ($\frac{1}{10}$ M)......	0,333	»	0,712	0,174	0,961	0,157	1,144
id. (1 M)......	»	»	0,538	»	0,804	»	1,008
H^3PO^4 (1 M).....	0,470	»	0,862	»	1,143	»	1,380
H^3PO^3 ($\frac{1}{2}$ M).....	0,401	»	0,839	»	1,123	»	1,348
H^3PO^2 (1 M).....	0,235	»	0,805	»	1,111	»	1,342
$H Az O^3$ (1 M).....	0,244	»	0,750	»	»	»	»
$C^2H^4O^2$ (1 M)....	0,251	»	0,975	»	1,302	»	1,546
$C^2H^2O^4$ ($\frac{1}{2}$ M)....	0,267	»	0,803	»	»	»	»
$C^4H^6O^6$ (sat.)....	»	»	0,437	»	1,004	»	1,336
H Cy S (1 M)......	»	»	0,360	»	0,707	»	»
$H^2 Pt Cy^4$ ($\frac{1}{20}$ M)..	»	»	0,493	»	0,865	»	»
H I ($\frac{1}{100}$ M).......	0,272		0,610		0,832		0,996

appréciable pour les acides sulfurique, phosphorique, phosphoreux, devient très grande pour l'acide acétique, très peu dissocié en ions, ce qui paraît conforme à la théorie, comme nous le montrerons dans la seconde partie [1].

Diamètres. — Les acides non oxygénés ne donnent lieu à aucune remarque particulière ; leurs diamètres sont à très peu près les mêmes que ceux de leurs sels, étudiés

---

[1] L'acide oxalique donne des largeurs assez petites pour 980 et 940, mais on doit se rappeler que le maximum est fort déprimé. Les λ pour les hauteurs moindres manquent.

précédemment. Il faut noter, pour l'acide platinocyanhydrique, que le diamètre est très court, et, en raison de sa courbure, D a une valeur différente de celle donnée pour les platinocyanures; mais le tracé graphique montre que ces diamètres ont bien même inclinaison dans leurs parties correspondantes.

Les acides oxygénés donnent des diamètres moins inclinés que ceux de leurs sels, ou même inclinés en sens inverse. Ce dernier cas est celui de l'acide azotique et de l'acide sulfurique un peu concentré; plus étendu, l'acide sulfurique donne l'inclinaison ordinaire, mais pas très considérable. La variation du diamètre avec la concentration obéit à la loi formulée pour les sels.

La courbure du diamètre, avec H^2SO^4, est de même signe qu'avec les sulfates, mais un peu plus marquée. Les autres acides se comportent à peu près comme leurs sels, mais le diamètre est souvent trop court pour que sa courbure soit bien déterminée.

Abscisses A_m *du maximum.* — Les acides non oxygénés se comportent encore à très peu près comme leurs sels, et surtout comme leurs sels alcalins, en concentrations équivalentes. Ainsi, par exemple, en solutions centime, décime et normale, HCl donne 1,32, 1,38 et 1,46, et NaCl donne 1,33, 1,39 et 1,46.

Les acides oxygénés se comportent moins régulièrement, ce qui n'a rien de surprenant, puisqu'ils sont différents de leurs sels quant à la valeur même du maximum. Cependant les acides sulfurique, phosphorique, phosphoreux, donnent pour A_m des valeurs presque égales à celles de leurs sels.

CHAPITRE VI.

1. — Positions des courbes sur l'axe des abscisses.

La plupart des expériences relatées aux Tableaux II et VII ont été faites avec la grande électrode dans une solu-

tion normale de KCl avec du calomel. Dans ce cas, nous appellerons V_1 et V_2 les valeurs mesurées de V qui correspondent, la première à l'ordonnée 900 (branche négative), la seconde au maximum. Ces quantités sont toujours négatives; on trouvera aux Tableaux II et VII leurs valeurs absolues.

D'après la théorie d'Helmholtz, on a $\Delta = 0$ au maximum électrocapillaire. Il en résulte que $V_2 + 0,56$ doit être la différence δ de potentiel au contact de la solution employée et de la solution normale de KCl, car pour cette dernière on a $V_2 = -0,56$.

Nous résumons ci-après les valeurs de V_1 et V_2 pour les sels, en nous bornant aux solutions normales :

	V_1.	V_2.
Sulfates, carbonates............	1,10 à 1,11	0,47 à 0,48
Phosphites, hypophosphites, sulfites, acétates, tartrates, oxalates.	1,09 à 1,11	0,50 à 0,52
Azotates, azotites, cyanates......	1,09 à 1,11	0,54 à 0,57
Chlorures......................	1,09 à 1,10	0,55 à 0,56
Bromures......................	1,09 à 1,11	0,65 à 0,66
Iodures........................	1,07 à 1,09	0,82 à 0,83
Sulfocyanates..................	1,07 à 1,09	0,71 à 0,72
Platinocyanures	1,07 à 1,08	0,76

Il ressort de ce Tableau ce fait que les valeurs de V_2 sont fort différentes, et dépendent presque uniquement de l'acide du sel. La différence de potentiel δ serait, dans plusieurs cas, de $0^{volt},1$ à $0^{volt},2$ et même plus grande, et d'autant plus grande que le corps est plus actif.

Or on a de bonnes raisons de penser qu'entre solutions normales de sels neutres, il ne doit y avoir que des différences de potentiel minimes. Ces faits sont donc peu favorables à la théorie d'Helmholtz.

Les valeurs de V_1 au contraire sont peu différentes, et il est probable que les branches négatives correspondent à peu près aux mêmes valeurs de Δ pour les différents sels.

Les acides (Tableau VII), donnent pour V_1 et V_2 des valeurs qui confirment ces remarques.

CHAPITRE VII.

I. — De la dérivée seconde.

La dérivée $\frac{d^2h}{dV^2}$ a une grande importance; elle est en effet, d'après un théorème de M. Lippmann, égale à la *capacité à surface constante* du mercure, à un facteur constant près.

Les mesures rapportées aux Tableaux II et VII ne permettent guère une étude détaillée de cette dérivée, qui exige des expériences spéciales. Mesurons les valeurs h_1, h_2 et h_3 de h pour des valeurs équidistantes $V_0 - \alpha$, V_0 et $V_0 + \alpha$ de V; nous avons la relation approchée :

$$\frac{d^2h}{dV^2} = \frac{h_1 + h_3 - 2h_2}{\alpha^2} = - \frac{h_2 - h_1 - (h_3 - h_2)}{\alpha^2}.$$

On fait donc une série de mesures de h, pour des valeurs équidistantes de V, et l'on calcule les différences secondes de ces valeurs de h, qui, divisées par α^2, donnent les dérivées secondes. L'expression précédente n'est rigoureuse que lorsque $\frac{d^2h}{dV^2}$ est constant; l'erreur commise a pour effet de diminuer les inégalités de la dérivée seconde, et de rendre ses variations moins rapides qu'elles ne sont en réalité. Il serait possible d'améliorer le résultat en tenant compte dans la discussion des dérivées d'ordre supérieur, mais cette correction est un peu incertaine quand elle est importante, et nous avons préféré présenter les résultats bruts des expériences.

Deux séries de mesures ont été faites. La première a été conduite avec des soins particuliers (¹); les hauteurs

(¹) *Comptes rendus*, 25 novembre 1895. Dans cette Note, il n'est fait mention que des résultats relatifs à l'acide sulfurique.

furent relevées au catéthomètre, et de grandes précautions prises pour éviter les erreurs accidentelles. La mesure de $\frac{d^2h}{dV^2}$ exige en effet beaucoup de précision, sans quoi les nombres sont tout à fait discordants et inutilisables. Dans cette série, on avait $\alpha = 0^{\text{volt}},1385$ (1); elle occupe les 16 premières colonnes du Tableau IX.

Une autre série, faite dans les conditions ordinaires, occupe les 18 dernières colonnes du Tableau IX; on y a pris $\alpha = 0^{\text{volt}},1$. La précision y est moindre, sauf pour le sulfate de sodium ($\frac{1}{2}$M), qui résulte de la moyenne d'un grand nombre de mesures.

Les valeurs de V inscrites au Tableau IX sont les nombres mêmes donnés par l'expérience. Le nombre inscrit au bas de chaque colonne est la valeur de V qui correspond au maximum électrocapillaire (2).

---

(1) Dans cette série, on établissait une différence de potentiel de $1^{\text{volt}},385$ (étalon au bioxyde), entre les extrémités du potentiomètre, d'où cette valeur de α.

On a utilisé aussi des valeurs de α plus petites vers l'extrémité anodique de la courbe.

(2) Dans le calcul de $\frac{d^2h}{dV^2}$, h est exprimé en millimètres, comme dans tout ce Mémoire.

TABLEAU IX.

V.	Potasse (dens. 1,08).	Phosphate disodique (dens. 1,045).	Acide phosphorique (dens. 1,018).	Acide phosphorique (dens. 1,303).	Carbonate de sodium ($\frac{1}{2}$ M).	Carbonate de sodium (saturé).
—1,939	»	419	»	»	»	»
—1,800	»	433	»	»	452	499
—1,713	625	»	»	»	»	»
—1,662	569	397	»	»	466	456
—1,593	537	»	»	»	»	»
—1,524	510	376	331	»	436	425
—1,454	479	»	»	»	»	»
—1,385	458	413	397	516	392	423
—1,316	463	»	»	»	»	»
—1,247	432	411	384	623	385	401
—1,177	409	»	»	»	»	»
—1,108	424	470	456	752	386	381
—1,039	409	»	»	»	»	»
—0,970	392	537	520	729	393	389
—0,900	387	»	»	»	»	»
—0,831	399	669	548	567	414	454
—0,762	427	»	»	»	»	»
—0,693	426	786	769	469	517	498
—0,623	452	»	»	»	»	»
—0,554	503	»	734	445	599	630
—0,485	536	»	»	»	»	»
—0,416	573	»	784	513	761	844
—0,346	636	»	»	»	»	995
—0,277	703	»	747	519	1078	1190
—0,208	813	»	855	»	1300	1438
—0,139	1011	»	1011	762	1521	1547
—0,069	»	»	1439	1139	»	»
—0,041	3188	»	»	»	»	»
0	»	»	8691	5618	»	»
	—0,30	0,83	—0,84	—1,04	—0,48	—0,48

TABLEAU IX (suite).

V.	Arséniate disodique (dens. 1,183).	Oxalate neutre de potassium (dens. 1,199).	Sulfate de sodium (sat.).	Sulfate de magnésium (dens. 1,279).	Sulfate d'aluminium (dens. 1,283).	Sulfate de cadmium (dens. 1,544).
—2,077	»	»	486	»	»	»
—1,939	481	531	451	»	»	»
—1,800	461	490	417	441	»	»
—1,662	421	432	394	418	387	»
—1,524	404	422	383	400	387	»
—1,385	391	403	385	382	451	»
—1,247	372	398	411	383	445	»
—1,108	404	406	478	412	692	»
—0,970	450	465	575	454	740	»
—0,831	523	527	746	589	»	»
—0,693	652	785	»	802	»	»
—0,554	950	976	»	1068	»	»
—0,416	1476	904	»	948	»	623
—0,277	1606	875	»	724	»	724
—0,208	1772	892	»	»	»	845
—0,139	»	1176	»	860	»	985
—0,069	»	»	»	»	»	1587
	—0,65	—0,65	—0,85	—0,69	—0,93	»

TABLEAU IX (suite).

V.	Sulfate de zinc ($\frac{1}{2}$ M)	Sulfate de zinc (dens. 1,341).	Sulfate ferreux ($\frac{1}{2}$ M).	Sulfate ferreux (dens. 1,234).	Sulfate de nickel (dens. 1,328).	Iodure de sodium (dens. 1,048).
—1,662	»	»	»	»	»	»
—1,593	»	»	»	»	»	491
—1,524	»	»	»	»	»	499
—1,454	»	»	»	»	»	447
—1,385	»	»	»	»	»	418
—1,316	»	»	»	»	»	405
—1,247	»	»	410	414	»	397
—1,177	404	»	»	»	»	398
—1,108	440	443	486	473	510	399
—1,039	454	»	»	»	»	412
—0,970	502	566	569	625	611	452
—0,900	562	»	»	»	»	560
—0,831	643	722	645	716	825	735
—0,762	»	»	»	»	»	1035
—0,693	»	1084	845	979	1025	1239
—0,623	»	»	»	»	»	1368
—0,554	»	977	991	855	921	1491
—0,485	»	»	»	»	»	1811
—0,416	»	713	883	817	739	2450
—0,346	»	»	»	»	»	3759
—0,277	»	720	784	714	655	7420
—0,208	»	»	»	749	732	»
—0,139	»	1240	1202	1049	1067	»
—0,069	»	2276	»	»	»	»
	—0,78	—0,80	—0,85	—0,86	—0.87	—0,64

TABLEAU IX (suite).

V.	Acide sulfurique ($\frac{1}{20}$ M).	Acide sulfurique ($\frac{1}{2}$ M).	Acide sulfurique (1^vol acide, 5^vol eau).	Acide sulfurique (1^vol acide, 1^vol eau).
—1,524..........	363	»	»	»
—1,454..........	»	383	430	»
—1,385..........	375	379	447	»
—1,316..........	»	392	483	»
—1,247..........	406	417	536	»
—1,177..........	»	447	612	»
—1,108..........	494	505	685	494
—1,039..........	»	568	752	435
—0,970..........	487	617	782	387
—0,900..........	»	675	759	358
—0,831..........	582	743	686	371
—0,762..........	»	769	606	401
—0,693..........	809	737	563	428
—0,623..........	»	702	545	442
—0,554..........	774	683	541	467
—0,485..........	»	673	564	519
—0,416..........	733	697	605	573
—0,346..........	»	774	669	632
—0.277..........	887	918	768	701
—0.208..........	»	1056	882	812
—0,139..........	1551	1263	1050	968
—0,069..........	2654	2120	1377	1102
—0,028..........	»	4328	1971	»
0	16841	13243	4526	2179
+0,014..........	»	20856	9025	»
	—0,89	—0,89	—0,97	—1,25

TABLEAU IX (suite).

V.	Sulfate de sodium ($\frac{1}{2}$ M).	Azotate de calcium (dens. 1,57).	Azotate d'aluminium (saturé).	Azotate de potassium (1 M).	Azotite de potassium (saturé).	Bicarbonate de potassium (saturé).
—1,9.....	405	»	»	»	»	»
—1,8.....	402	»	»	511	»	»
—1,7.....	394	»	»	568	»	»
—1,6.....	367	»	»	596	»	»
—1,5.....	377	»	»	596	»	646
—1,4.....	381	»	»	625	738	674
—1,3.....	390	»	»	710	568	590
—1,2.....	425	»	»	767	738	534
—1,1.....	466	828	»	966	795	590
—1	513	911	»	1136	653	646
—0,9.....	616	849	»	1164	880	646
—0,8.....	675	911	»	1051	1022	731
—0,7.....	828	931	852	966	1051	984
—0,6.....	935	828	710	880	1108	1180
—0,5.....	941	724	852	852	994	1293
—0,4.....	931	704	795	1051	1164	1180
—0,3.....	950	787	682	»	1448	1012
—0,2.....	1071	745	795	»	2357	787
—0,1.....	»	766	852	»	»	1124
0	»	»	994	»	»	2192
+0,1.....	»	»	1164	»	»	»
+0,2.....	»	»	1505	»	»	»
+0,3.....	»	»	1846	»	»	»
	—0,83	—0,68	—0,67	—0,93	—0,62	—0,56

TABLEAU IX (suite).

V.	Phosphate dipotassique. (6,1 M).	Pyrophosphate de potassium (saturé).	Hypophosphite de calcium (saturé).	Hypophosphite de baryum (saturé).	Hyposulfate de sodium (saturé).	Silicate de potassium (saturé).
—1,5....	701	653	625	483	625	»
—1,4....	555	540	682	653	653	555
—1,3....	672	625	540	596	569	642
—1,2....	672	710	596	653	541	526
—1,1....	467	568	625	596	626	613
—1	584	596	596	625	484	642
—0,9....	730	738	653	596	711	642
—0,8....	759	767	653	682	596	701
—0,7....	818	1164	738	966	824	759
—0,6....	1197	1420	824	909	937	1051
—0,5....	1285	1534	909	795	1221	1197
0,4....	1898	1363	824	1079	1193	1460
—0,3....	2482	1562	880	1079	1108	2453
—0,2....	2482	1988	994	1221	1108	»
—0,1....	3387	7100	1108	1363	1137	»
0	»	»	1193	»	1364	»
	—0,51	—0,57	—0,51	—0,51	—0,51	—0,52

TABLEAU IX (suite).

V.	Tartrate neutre de potassium (dens. 1,47).	Ethylsulfate de sodium (saturé).	Platinocyanure de magnésium (saturé).	Ferrocyanure de calcium (saturé).	Bromure de sodium (saturé).	Acide bromhydrique (1 M).
—1,9....	571	858	»	»	»	»
—1,8....	789	956	»	629	»	»
—1,7....	598	809	»	651	»	»
—1,6....	544	784	»	781	»	625
—1,5....	816	515	673	543	788	454
—1,4....	544	613	803	673	818	653
—1,3....	816	490	716	521	701	880
—1,2....	816	564	1020	608	876	1306
—1,1....	1088	539	911	499	993	1420
—1	1197	686	998	629	1197	1704
—0,9....	1142	637	955	760	1226	1534
—0,8....	1006	711	868	760	1256	1903
—0,7....	1115	907	673	933	1635	4061
—0,6....	1061	882	629	1302	1577	»
—0,5....	1442	1029	586	1215	1664	»
—0,4....	2938	1029	651	1649	2628	»
—0,3....	»	1446	608	1280	6453	»
—0,2....	»	»	673	1801	»	»
—0,1....	»	»	629	»	»	»
0	»	»	911	»	»	»
+0,1....	»	»	1736	»	»	»
	—0,98	—0,90	—0,78	—0,58	—0,77	—1,08

II. — Remarques sur la dérivée seconde.

1° La dérivée seconde a toujours le même signe, qui est tel que la courbe électrocapillaire tourne sa concavité vers l'axe des abscisses. Cette loi est générale et ressort de toutes les mesures rapportées précédemment, comme aussi de celles dont il sera question par la suite.

Dans ce qui suit, nous ne nous occuperons plus que de la valeur absolue de cette dérivée.

2° La dérivée seconde augmente au voisinage de l'extrémité anodique de la courbe électrocapillaire, c'est-à-dire au bas des colonnes du Tableau ([1]). Le fait est toujours apparent, mais plus ou moins marqué. Les différences tiennent, au moins en partie, à ce que certaines solutions (acide sulfurique, par exemple) ont permis de pousser les mesures plus près de l'extrémité anodique, se comportant mieux à l'électromètre.

3° Dans la branche négative de la courbe électrocapillaire, les diverses solutions donnent des valeurs de $\frac{d^2h}{dV^2}$ qui, sans être égales, sont bien moins différentes que pour le reste de la courbe. Lorsque les mesures sont poussées loin sur la branche négative, il y a en général tendance à une augmentation de la dérivée seconde.

4° On peut rapporter les solutions étudiées à trois types principaux :

a. Type potasse (*fig.* 4) ([2]). — En partant de l'extrémité cathodique, la dérivée seconde diminue faiblement, passe par un minimum peu accusé, puis se relève rapidement en approchant de l'extrémité anodique. La figure 4 n'a pas permis de marquer les points les plus voisins de cette extrémité. A ce type appartiennent les solutions sui-

---

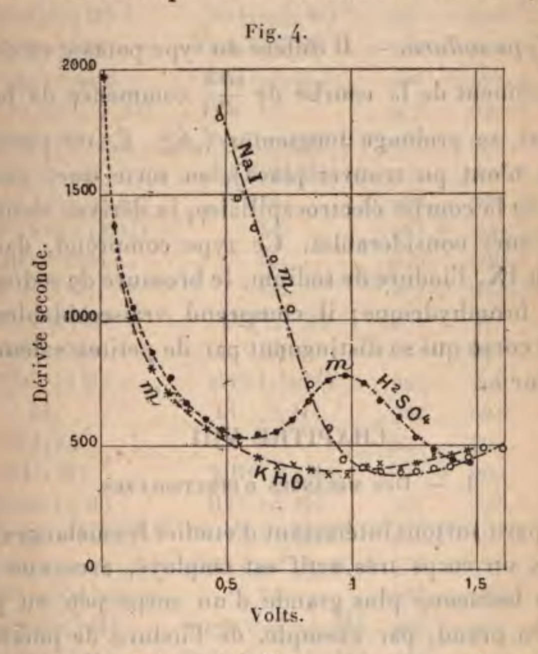
([1]) Fait déjà remarqué par M. Bouty avec l'acide sulfurique étendu (*Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. III).

([2]) La figure 4 est tracée au moyen des données du Tableau IX. Les points marqués *m* y correspondent aux maxima électrocapillaires.

vantes : phosphate disodique, carbonate de sodium, arséniate disodique, et en général celles du Tableau qui ne sont pas mentionnées ci-après.

b. Type acide sulfurique. — La figure 4 représente la courbe de $\frac{d^2h}{dV^2}$ pour l'acide sulfurique à $\frac{1}{6}$ en volume. En partant de l'extrémité cathodique, $\frac{d^2h}{dV^2}$ croît, passe par un maximum très net, puis par un minimum, enfin subit son accroissement final en approchant de l'extrémité anodique. Avec l'acide sulfurique, le maximum s'avance vers la gauche à mesure que la concentration diminue, et en

Fig. 4.



même temps le minimum s'efface, en sorte que les solutions étendues se rapprochent du type précédent, sauf une légère indication de ressaut ou de palier sur la courbe représentative de $\frac{d^2h}{dV^2}$, qui est un vestige du maximum presque effacé.

Il en est de même pour les autres corps qui appartiennent à ce type : acide phosphorique, sulfates de sodium, magnésium, aluminium, cadmium, zinc, fer, nickel, azotates de calcium, aluminium, potassium, azotite de potassium, bicarbonate de potassium, hyposulfate de sodium, tartrate et oxalate neutres de potassium, ferrocyanure de calcium. Le maximum n'est bien net en général qu'en solutions très concentrées. Le sulfate de sodium ($\frac{1}{2}$M) donne un bon exemple de maximum presque effacé et formant une sorte de palier. Le platinocyanure de magnésium appartient à ce type, mais le maximum est reporté assez loin vers la droite.

c. Type iodure. — Il diffère du type potasse en ce que le relèvement de la courbe de $\frac{d^2h}{dV^2}$ commence de bonne heure et se prolonge longtemps (*fig.* 4, où plusieurs valeurs n'ont pu trouver place), en sorte que, dans la moitié de la courbe électrocapillaire, la dérivée seconde a des valeurs considérables. Ce type comprend, dans le Tableau IX, l'iodure de sodium, le bromure de sodium et l'acide bromhydrique; il comprend vraisemblablement tous les corps qui se distinguent par de petites valeurs de la largeur λ.

CHAPITRE VIII.

I. — Des mélanges d'électrolytes.

Il a paru surtout intéressant d'étudier les mélanges dans lesquels un corps très actif est employé, avec une proportion beaucoup plus grande d'un corps peu ou point actif. On prend, par exemple, de l'iodure de potassium ($\frac{1}{100}$M), et on l'ajoute à une solution normale de sulfate de sodium. Il y a en général viscosité électrocapillaire ([1]); les valeurs finales de h sont seules prises en considération dans ce qui suit.

([1]) *Voir* Chap. X.

La valeur du maximum est le premier point à considérer.

Le Tableau X qui suit résume les expériences faites à ce sujet. A une solution d'un corps A on ajoute un corps B; le Tableau donne le maximum H observé avec ce mélange de A et de B, et aussi le maximum H_A fourni par le corps A seul, et le maximum H_B fourni par le corps B seul, tous deux considérés avec la concentration qu'ils ont dans le mélange.

TABLEAU X.

Corps A.	Corps B.	H.	H_B.	H_A.
$Na^2SO^4(\frac{1}{2}M)$	$NaI(\frac{1}{1000}M)$	991	998	1001,7
Id. $(\frac{1}{2}M)$	Id. $(\frac{1}{100}M)$	979	990	1001,7
Id. (sat.)	$KI(\frac{1}{100}M)$	978	990,5	»
$MgSO^4$ (dens. 1,21)	Id.	977	990,5	1010
$Al^2(SO^4)^3$ (sat.)	$NaI(\frac{1}{100}M)$	967	990	1009
$KAzO^3(1M)$	$KI(\frac{1}{100}M)$	979,4	990,5	989,5
K^2CO^3 (dens. 1,19)	Id.	980	990,5	1005,6
$(AzH^4)AzO^3$ (sat.)	Id.	963,6	990,5	967
$C^4H^6O^6$ (sat.)	Id.	946	990,5	950
$KBr(1M)$	Id.	977,7	990,5	979,7
$H^2SO^4(\frac{1}{2}M)$	$HI(\frac{1}{100}M)$	982	991	999,1
$HCl(2M)$	Id.	975	991	985,5
$H^2SO^4(\frac{1}{2}M)$	$HBr(\frac{1}{100}M)$	997	998	999,1
Id.	Id. $(\frac{1}{10}M)$	987	993	999,1
$HCl(2M)$	Id.	975	993	985,5
$KI(1M)$	$KBr(\frac{1}{100}M)$	937,0	999	937,1
$H^2SO^4(\frac{1}{2}M)$	$HCl(\frac{1}{10}M)$	994	998,5	999,1
$K^2C^4H^4O^6$ (sat.)	$NaCyS(\frac{1}{100}M)$	993,7	997,4	1000,4
K^2CO^3 (dens. 1,19)	$K^2PtCy^4(\frac{1}{200}M)$	963	987	1005,6
$(AzH^4)AzO^3$ (sat.)	Id.	954	987	967
$Na^2SO^4(\frac{1}{2}M)$	$MgPtCy^4(\frac{1}{200}M)$	968	976	1001,7
$H^2SO^4(\frac{1}{2}M)$	$H^2PtCy^4(\frac{1}{1000}M)$	977	»	999,1

Dans le Tableau X, le corps A est employé en concentration notable, et le corps B en concentration faible; ce dernier, sauf dans un ou deux cas, est un corps très actif.

Si le corps A donne un maximum H_A supérieur à 1000

ou peu inférieur, le maximum H du mélange est très inférieur au maximum H_B du corps B seul. En d'autres termes, le corps actif B se montre encore actif à l'état de mélange, mais, ce qui est plus imprévu, *son activité est beaucoup augmentée par la présence de l'électrolyte* A [1]. Ainsi, par exemple, $NaI(\frac{1}{100}M)$, avec l'eau pure, donne une dépression du maximum $(1000 - H_B)$ de 10^{mm}; avec la solution saturée de $Al^2(SO^4)^3$, il donne une dépression $(H_A - H)$ de 42^{mm}; ou bien, comparé à l'eau, une dépression $(1000 - H)$ de 33^{mm}. L'addition de sulfate d'aluminium a ainsi fait baisser beaucoup le maximum, bien que ce sel, employé seul, produise un relèvement.

Cet effet est d'autant plus marqué que le corps A est plus concentré. Les corps A qui dépriment le maximum, mais qui sont peu actifs, tels que HCl(2M), donnent lieu à la même remarque. Les dépressions $(H_A - H)$ et $(1000 - H)$ sont encore supérieures à $(1000 - H_B)$.

Mais si le corps A donne une forte dépression par lui-même, il arrive en général que $(H_A - H)$ est petit; l'action du corps B ajouté tend à s'effacer devant celle du corps A. Elle peut même disparaître si le corps B est moins actif que A, à concentrations égales; ainsi, un peu de KBr ajouté à une solution normale de KI ne produit presque aucun effet, tandis qu'un peu de KI ajouté à une solution normale de KBr abaisse encore un peu le maximum.

II. — Forme et positions des courbes.

La grande électrode est toujours immergée dans un même liquide L_0. Désignons par L_1 la solution du corps A, et par L_2 cette solution additionnée d'une quantité du corps B, petite par rapport à la concentration de L_1. Ainsi, par exemple, L_1 pourra être une solution normale, et L_2 sera

---

[1] *Comptes rendus*, 19 novembre 1900. Nous verrons qu'il en est encore de même si le corps B est un composé organique actif, en sorte que la loi est générale.

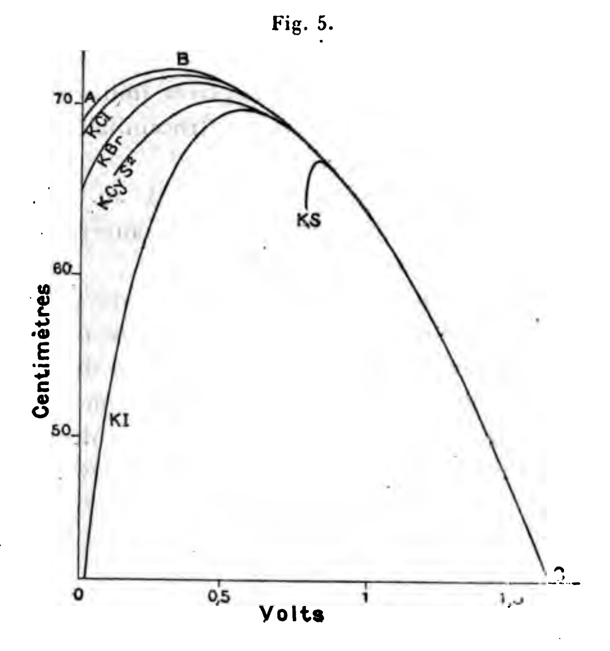
TABLEAU IX (suite).

V.	Sulfate de zinc (½ M)	Sulfate de zinc (dens. 1,341).	Sulfate ferreux (½ M).	Sulfate ferreux (dens. 1,234).	Sulfate de nickel (dens. 1,328).	Iodure de sodium (dens. 1,048).
—1,662	»	»	»	»	»	»
—1,593	»	»	»	»	»	491
—1,524	»	»	»	»	»	499
—1,454	»	»	»	»	»	447
—1,385	»	»	»	»	»	418
—1,316	»	»	»	»	»	405
—1,247	»	»	410	414	»	397
—1,177	404	»	»	»	»	398
—1,108	440	443	486	473	510	399
—1,039	454	»	»	»	»	412
—0,970	502	566	569	625	611	452
—0,900	562	»	»	»	»	560
—0,831	643	722	645	716	825	735
—0,762	»	»	»	»	»	1035
—0,693	»	1084	845	979	1025	1239
—0,623	»	»	»	»	»	1368
—0,554	»	977	991	855	921	1491
—0,485	»	»	»	»	»	1811
—0,416	»	713	883	817	739	2450
—0,346	»	»	»	»	»	3759
—0,277	»	720	784	714	655	7420
—0,208	»	»	»	749	732	»
—0,139	»	1240	1202	1049	1067	»
—0,069	»	2276	»	»	»	»
	—0,78	—0,80	—0,85	—0,86	—0.87	—0,64

	L₁.		L₂.	
h.	V′.	V″.	V′.	V″.
860......	—0,240	—1,583	—0,688	—1,586
840......	—0,203	—1,640	—0,672	—1,642
820......	—0,168	—1,695	—0,652	—1,696
800......	—0,135	—1.746	—0,641	—1,747
750......	—0,060	—1,863	»	—1,864
700......	+0,001	—1,967	»	—1,969

Comme autre exemple, la figure 5 montre les courbes

Fig. 5.



obtenues dans les conditions suivantes : L_0 est une solution de potasse à 10 pour 100 ; L_1 est la même solution (courbe ABC) ; L_2 est cette même solution, avec 1 pour 100 des divers sels désignés sur la figure [1].

---

(1) Cette figure est la reproduction de celle publiée aux *Comptes rendus* le 1er février 1892. Les hauteurs sont ici les valeurs vraies et non réduites comme dans tout ce Mémoire. *Lire* K^2S *au lieu de* KS, et KCyS *au lieu de* $KCyS^2$.

Des expériences analogues ont été faites en prenant pour L_1 d'autres corps, tels que l'acide sulfurique, par exemple, et pour corps actifs la plupart de ceux signalés précédemment, et notamment les platinocyanures.

Ces expériences ont donné lieu aux remarques qui suivent :

1° *Sur la branche négative, et jusqu'à quelque distance du maximum, les courbes de* L_1 *et de* L_2 *coïncident sensiblement.* Ainsi, dans le Tableau qui précède, les différences des valeurs de V'' pour L_1 et L_2, sont à peine supérieures aux erreurs des mesures. D'où résulte que *la fonction électrocapillaire, qui lie la tension superficielle à la différence électrique* Δ *au ménisque, n'est pas modifiée, pour la branche négative, par la présence du corps actif ajouté à la solution* L_1.

2° Pour le reste de la courbe, au contraire, il y a une différence, souvent énorme, entre les courbes de L_1 et de L_2.

La courbe de L_2 ressemble beaucoup à celle que donnerait le corps B pur, à une concentration convenablement choisie, supérieure à sa concentration réelle.

3° *Le maximum de* L_2, *comparé à celui de* L_1, *est reporté du côté de la branche négative, d'une quantité importante, qui atteint souvent plusieurs dixièmes de volt.*

De là résulte que la relation d'Helmholtz [1] ne peut être exacte en général. Si elle l'est en effet pour L_1, le maximum pour L_2 correspondra à une valeur négative de Δ [2].

Pour que cette relation fût exacte, il faudrait que les quantités $L_0|L_1$ et $L_0|L_2$ fussent différentes, précisément de la distance entre les abscisses des deux maxima. Mais alors la coïncidence des courbes pour la branche négative

(1) $\Delta = O$ au maximum électrocapillaire.
(2) *Comptes rendus*, 1er février 1892.

serait inexplicable. Cette coïncidence s'explique au contraire très bien par ce qui précède, et en constitue une vérification.

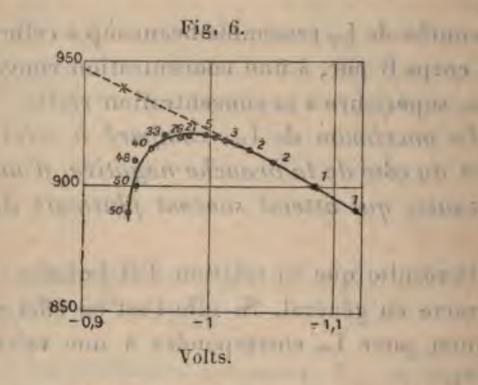
En outre, une grande différence entre $L_0 | L_1$ et $L_0 | L_2$ paraît inadmissible, L_1 et L_2 étant presque identiques, et serait en contradiction avec les idées actuelles sur les solutions. Nous avions déjà été amenés (Chap. VI) à une conclusion analogue.

CHAPITRE IX.

SULFURES.

Nous avons laissé de côté jusqu'ici les sulfures, qui diffèrent notablement des corps actifs ordinaires. La figure 6 résume les mesures faites avec K^2S ($\frac{1}{2}$ M). L'électrode impolarisable était dans KCl (1 M) avec du calomel. Les abscisses sont les valeurs de V, telles que les donne l'expérience; les ordonnées sont les hauteurs h comme

Fig. 6.



d'ordinaire. Les chiffres inscrits sur la courbe sont les intensités du courant, l'unité étant 10^{-9} ampère. La courbe ponctuée est celle que donne, dans les mêmes conditions, KHO (1 M). La courbe de K^2S coïncide avec la courbe de KHO, depuis l'extrémité cathodique (très éloignée des limites de la figure vers la droite), jusque vers l'abscisse — 1^{volt},03. Elle s'en détache alors, s'infléchit très rapide-

ment, et s'arrête bientôt après son maximum, égal à 921. Les derniers points sont assez incertains, la mobilité devenant mauvaise et le courant assez fort ([1]).

Les autres monosulfures et les polysulfures se comportent sensiblement de même. A l'état de mélange avec des solutions alcalines ou neutres, les sulfures donnent des courbes analogues à la précédente. La figure 5 en montre un exemple, en mélange avec la potasse.

Mais il n'en est plus de même pour H^2S en solution acide. Ainsi, par exemple, une solution de H^2SO^4 et de H^2S se comporte comme si H^2S n'existait pas, depuis l'extrémité cathodique jusqu'en un point assez bas sur la branche positive de H^2SO^4, où l'effet propre de H^2S se fait sentir, en augmentant $\frac{d^2h}{dV^2}$, et arrêtant presque aussitôt la mobilité. Ainsi le maximum reste le même que pour H^2SO^4 seul.

D'une manière générale, l'effet du sulfure ne se fait sentir qu'au moment où l'électrolyse commence à être un peu importante, et la courbe s'arrête presque aussitôt. Nous avons vu (Chap. VII), que $\frac{d^2h}{dV^2}$ augmente toujours rapidement quand on approche de l'extrémité anodique; c'est ce qui produit ici l'inflexion rapide de la courbe. A ce point de vue, il paraît y avoir une différence essentielle entre les sulfures et les autres corps actifs.

CHAPITRE X.

VISCOSITÉ ÉLECTROCAPILLAIRE ([2]).

Avec certaines solutions, la tension superficielle θ dépend, non seulement de V, mais de l'état antérieur, et du temps.

Soit, par exemple, une solution concentrée de sulfate de sodium avec un peu d'iodure de sodium. Donnons à V

([1]) La correction ohmique a été faite comme toujours; elle n'est pas considérable, le liquide étant bon conducteur.

([2]) *Comptes rendus*, 19 novembre 1900.

une valeur fixe qui corresponde à un point de la branche positive. Soit H la hauteur donnée à la colonne mercurielle. Au début, H est petit, et le ménisque est haut dans le tube capillaire. Donnons brusquement à H une valeur plus grande; le ménisque, au lieu d'arriver en deux ou trois secondes à sa position finale, descend graduellement, et y arrive en un temps plus ou moins long.

Pour faire arriver de suite le ménisque à une position fixe et *l'y maintenir,* il faut donner à H une valeur trop grande et la diminuer peu à peu suivant les besoins, jusqu'à l'équilibre définitif (¹). Ainsi, *quand la surface du mercure vient d'augmenter à potentiel constant,* θ *est plus grand que sa valeur finale.*

Si, au contraire, on vient de faire remonter le ménisque, il faudra augmenter H peu à peu pour que celui-ci reste fixe. Ainsi, *quand la surface du mercure vient de diminuer à potentiel constant,* θ *est plus petit que sa valeur finale.*

Dans les deux cas, la valeur finale est la même; le phénomène doit donc être classé parmi les effets qui portent le nom générique de *viscosité.*

Le ménisque n'a pas perdu sa mobilité; il obéit aux plus petites variations de H ou de V, mais *lentement,* ce qui résulte des énoncés qui précèdent, car le déplacement du ménisque augmente ou diminue la surface mercurielle.

Cette mobilité du ménisque montre que le phénomène n'est pas dû au démouillage, qui produit une sorte d'adhérence. Du reste, quand on a bien fait osciller le ménisque pour mouiller le tube, le démouillage n'intervient pas tout de suite, et n'empêche pas le ménisque d'arriver d'emblée à une position d'équilibre; les effets de la viscosité sont tout autres. Enfin le démouillage, lorsqu'il se produit, ne donne rien de régulier; la viscosité, au contraire, donne un état final toujours identique, à moins qu'elle ne soit assez considérable pour obliger d'attendre longtemps

---

(¹) *C'est ainsi* que doivent se faire les mesures en pareil cas.

(par exemple 15^m); elle peut alors se compliquer de démouillage, et les mesures s'en ressentent.

La viscosité existe toutes les fois qu'un corps actif A [1], en petite quantité, est mélangé avec un électrolyte moins actif, en proportion beaucoup plus grande, pourvu que V ait une valeur telle que le corps actif A diminue θ d'une manière notable. Pour les valeurs de V avec lesquelles le corps actif A ne produit pas d'effet sur θ, il n'y a aucune viscosité; c'est ce qui a lieu pour la branche négative, avec les corps étudiés précédemment.

La présence de l'électrolyte moins actif est nécessaire; ainsi une solution centi-normale de corps actifs, pure, ne donne pas de viscosité [2], et elle en donne une considérable quand on y ajoute une quantité beaucoup plus grande d'un électrolyte peu ou point actif. Plus le corps actif A est abondant, plus l'effet de la viscosité disparaît vite, et il devient en général peu sensible en solution déci-normale et surtout normale.

La viscosité n'existe en général qu'avec les mélanges; cependant quelques rares solutions pures de corps actifs en montrent des indices non douteux. Le cas le plus net est celui des iodures de Sr, Ba, Ca, Mg; ainsi, par exemple, ce dernier, en solution normale, donne, pour maximum, 936 au début et 897 comme état final (après 5 minutes) [3].

---

(1) Il s'agit aussi bien des corps actifs organiques, réservés pour la deuxième partie, que de ceux examinés jusqu'ici.

(2) Les corps actifs non électrolytes (alcools, etc.), ne pouvant pas être étudiés sans un électrolyte, ceci ne s'applique pas à eux.

(3) La théorie des ions nous apprend qu'une solution pure, telle que celle de MgI^2, peut être un mélange d'ions normaux (I et Mg) et d'ions anormaux (MgI). Le fait est constaté pour les iodures de zinc et de cadmium, et n'est pas invraisemblable pour les iodures des métaux bivalents. Si ces ions anormaux sont rares, et plus actifs que les ions normaux, on se trouve dans les conditions requises pour avoir de la viscosité électrocapillaire. On peut ainsi concevoir pourquoi une solution chimiquement pure se comporte comme un mélange au point de vue électro-capillaire.

SUR LA RECHERCHE ET SUR LA PREUVE DE L'EXISTENCE DE L'ARSENIC CHEZ LES ANIMAUX ;

Par M. Gabriel BERTRAND.

La question de l'arsenic normal.

Les premiers essais entrepris pour découvrir de petites quantités d'arsenic au milieu d'une masse relativement grande de matières organiques ont eu pour but de fournir des preuves matérielles et irréfutables à la Justice dans certains cas d'empoisonnement.

Ce but a d'abord été assez facile à atteindre : le toxique, presque toujours sous forme d'acide arsénieux, étant administré en quantités notables. Mais, peu à peu, les criminels sont devenus circonspects et l'on a dû recourir à des méthodes plus puissantes, permettant de retrouver le poison même dans le cas où il avait été employé à doses minimes, savamment calculées et profondément espacées.

La méthode de Marsh, publiée en 1836 (1), a répondu à cette nécessité. Combinée, comme on l'a fait un peu plus tard, avec la destruction préalable des matières organiques, elle a permis de déceler une fraction de milligramme d'arsenic, même lorsque le métalloïde était entré en combinaison avec les tissus de l'organisme.

Une difficulté d'un ordre spécial est alors apparue. On s'est demandé si une dose aussi minime d'arsenic, retrouvée dans les organes, suffisait à établir la preuve d'un empoisonnement ; si, au contraire, il n'y avait pas normalement des traces d'arsenic dans le corps de l'homme.

Cette question, dont on conçoit l'extrême gravité, a donné lieu, aussitôt posée, à de nombreuses expériences et à de vives discussions. On a repris avec soin l'étude des méthodes de recherche, essayé de nouveaux moyens de

(1) *Edinburgh new philosoph. Journ.* Voir aussi *Journ. de Pharm. et de Chimie,* t. XXIII, 1837, p. 553-570.

destruction des matières organiques, modifié l'appareil primitif de Marsh. Au lieu d'obtenir la solution désirée, on est resté dans l'alternative : les uns pouvant prétendre que les viscères renferment toujours de l'arsenic, les autres que c'est là une erreur, qu'on ne peut trouver trace du métalloïde quand on opère dans des conditions convenables.

Une Commission de l'Académie des Sciences, composée de Thénard, Dumas, Boussingault et Regnault, fut nommée pour donner son avis à ce sujet. Après de nombreuses expériences, à la suite desquelles a été préconisée la forme d'appareil de Marsh que tout le monde connaît aujourd'hui, elle émit l'opinion qu'on ne peut trouver ordinairement d'arsenic dans le corps humain. La neuvième conclusion de son rapport est, en effet, ainsi conçue :

« Quant à l'arsenic que l'on avait annoncé dans le corps de l'homme à l'état normal, toutes les expériences que nous avons faites, tant sur la chair musculaire que sur les os, nous ont donné des résultats négatifs (¹). »

Cette conclusion, formulée par des hommes dont la science et l'habileté expérimentale étaient incontestées, eut, on peut dire, jusqu'à ces dernières années, une influence prépondérante. On dénia formellement l'existence de l'arsenic normal et, comme une série d'observations démontrèrent par la suite qu'une foule de produits médicamenteux, hygiéniques et même alimentaires, contiennent de l'arsenic, on crut très suffisant d'expliquer par là la présence de traces du métalloïde dans le corps de l'homme, quand on en trouvait, sans avoir à incriminer ni les méthodes de travail, ni les réactifs employés.

Tel était l'état de la question de l'arsenic normal quand parurent les recherches de M. A. Gautier (²). Ayant étudié

(¹) *Comptes rendus*, t. XII, 1841, p. 1076-1109.

(²) *Sur la recherche et le dosage de l'arsenic dans les matières animales* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, 1876, t. VIII,

à nouveau les procédés de destruction des matières organiques et la conduite de l'appareil de Marsh, il parvint à isoler beaucoup plus facilement qu'on l'avait fait avant lui de très petites quantités d'arsenic mélangées à des tissus animaux. La sensibilité de sa méthode permit de reconnaître jusqu'à $\frac{1}{200}$ de milligramme d'arsenic.

En appliquant cette méthode perfectionnée à l'étude des organes de l'homme et de quelques animaux, M. A. Gautier est arrivé pour sa part à la conviction que l'arsenic est un élément normal. Mais, tandis que Couerbe, Orfila, Devergie, Raspail, etc. laissaient supposer l'existence de l'arsenic à peu près indifféremment dans toutes les parties de l'économie, M. A. Gautier soutient, au contraire, que ce métalloïde est localisé dans certains organes, et qu'on ne peut en retrouver dans les autres.

Voici les principaux résultats sur lesquels il s'appuie.

Arsenic en milligrammes pour 100^{g} *d'organes frais* (¹).

Glande thyroïde...........	0^{mg},75
Glande mammaire.........	0^{mg},13
Cerveau..................	Quantité très variable ou nulle
Thymus..................	Quantité très sensible, non dosée
Poils, cheveux, cornes.....	Traces décroissantes
Peau......................	Traces décroissantes
Lait......................	Traces décroissantes
Os.......................	Traces décroissantes
Foie, reins, muscles, testicules, etc...............	Absence complète

Comme on voit, la glande thyroïde est de tous les organes celui où se rencontre la plus forte proportion d'arsenic : au moins la moitié de la provision totale du corps, d'après l'évaluation même de M. A. Gautier. La glande mammaire vient après; enfin, les dernières traces se retrouvent dans la peau et ses annexes.

p. 384-410). — *Recherche et dosage de très petites quantités d'arsenic dans les organes* (*Comptes rendus*, t. CXIX, 1899, p. 936-938.)

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 286.

Aussi a-t-on choisi la glande thyroïde quand on a voulu vérifier les faits importants signalés par M. A. Gautier. Hödlmoser [1], Ziemke [2], Cerny [3] ont publié successivement le résultat de leurs expériences sur ce sujet. Chose curieuse, ils sont arrivés tous à des résultats négatifs. D'après eux, l'arsenic n'aurait aucun rôle physiologique; sa présence, si on la constate quelquefois, serait purement accidentelle et, selon toute vraisemblance, liée à la constitution géologique du sol.

Ces résultats nous ramènent à la conclusion formulée en 1841 par la Commission de l'Académie des Sciences, conclusion à laquelle Orfila, un des promoteurs de l'idée de l'arsenic normal, avait d'ailleurs fini par se rallier.

On peut se demander maintenant comment de si nombreux et si habiles chimistes ont pu arriver, dans l'étude de l'arsenic normal, aux résultats contradictoires qui viennent d'être exposés. La question vaut la peine d'être examinée et résolue, à cause de son importance, tant au point de vue analytique, qu'au point de vue médico-légal ou physiologique.

Ces résultats contradictoires tiennent, selon moi, à deux causes principales : d'une part, à l'insensibilité relative de la méthode de Marsh, telle qu'on l'employait jusqu'ici; de l'autre, à l'impureté des réactifs utilisés pour la destruction des matières organiques.

La première cause suffit, sans qu'il soit nécessaire de pénétrer plus avant dans le détail, pour expliquer les résultats négatifs de la plupart des savants qui ont cherché l'arsenic dans les organes de l'homme.

L'arsenic existe, comme on le verra plus loin, dans les divers tissus de l'économie, chez l'homme et chez les animaux. Mais, en général, c'est à un si grand degré de

---

(1) *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, t. XXXIII, 1901, p. 329-344.
(2) *Apotheker Zeitung*, t. XVII, 1902.
(3) *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, t. XXXIV, 1902, p. 408-412.

dilution qu'il faut une méthode extraordinairement sensible pour le mettre en évidence.

Au premier abord, il semble que cette dilution ne soit pas un obstacle difficile à surmonter ; qu'en attaquant un poids suffisant d'organe, on puisse toujours libérer assez d'arsenic pour le reconnaître, même avec une méthode de sensibilité moyenne. En fait, il n'en est rien.

La plupart des méthodes d'attaque, comme l'a établi M. A. Gautier (1), conduisent à des pertes sensibles d'arsenic ; si ces pertes dépassent le poids de métalloïde existant à l'état normal dans les organes, on peut prendre n'importe quelle quantité de ceux-ci : il reste impossible d'y découvrir l'arsenic.

D'autre part, et nous arrivons ici à l'examen de la seconde cause de désaccord, si l'on veut détruire un poids considérable d'organe, il faut employer une quantité également considérable de réactifs. On court alors le risque d'introduire dans le produit de l'attaque une proportion sensible d'arsenic, ce métalloïde étant une impureté fréquente, sinon constante, de presque tous les réactifs.

Sous ce rapport, l'acide nitrique, d'abord employé par Orfila, puis, en mélange avec d'autres réactifs (chlorate de potassium, acide sulfurique, etc.) par un grand nombre d'expérimentateurs, a été particulièrement dangereux.

Contrairement à l'opinion courante, j'ai reconnu, en effet, que l'acide nitrique du commerce, même le plus pur, renferme toujours une proportion appréciable d'arsenic. Comme ce dernier corps ne peut exister, pense-t-on, qu'à l'état d'acide arsenique non volatil, la distillation doit suffire pour donner de l'acide nitrique pur (2). Ce raisonnement n'est pas tout à fait exact. A la température d'ébullition de l'acide nitrique, la combinaison arsenicale

---

(1) *Loc. cit.*

(2) En général, on ajoute un peu d'azotate d'argent pour retenir le chlore et empêcher l'arsenic de distiller à l'état de chlorure.

qui se trouve dans l'acide possède déjà une tension de vapeur appréciable : $\frac{1}{3\,000\,000}$ environ de celle de l'acide nitrique. Si donc, on distille un réactif contenant plus de $\frac{1}{3\,000\,000}$ d'arsenic, une partie de ce dernier reste dans la cornue et l'acide qui passe est notablement purifié. Mais, à partir de ce point, une seconde et même une troisième distillation ne peuvent plus diminuer la teneur arsenicale de l'acide nitrique ; ce qui distille est un véritable mélange eutectique, de composition invariable, contenant environ une partie d'arsenic pour 3 000 000 d'acide nitrique.

Cet acide au $\frac{1}{3\,000\,000}$ est sans doute le plus pur qu'on ait employé jusqu'ici. Avec ma méthode de recherche de l'arsenic, il devient tout à fait inutilisable.

J'ai dû, en conséquence, chercher un moyen de le purifier davantage. Celui que j'ai trouvé permet de le débarrasser presque complètement de son impureté. Il consiste à distiller l'acide nitrique après l'avoir mélangé avec $\frac{1}{10}$ de son poids d'acide sulfurique pur. Ce dernier retient presque tout le métalloïde. Après plusieurs opérations semblables on obtient un réactif aussi pur qu'on le désire ; celui que j'ai employé dans les recherches rapportées à la fin de ce Mémoire ne renfermait déjà plus que $\frac{1}{600\,000\,000}$ d'arsenic ; on pourrait le purifier encore, s'il était nécessaire [1].

Ceci posé, il est facile de comprendre qu'en détruisant un organe par l'acide nitrique, une partie de l'arsenic apporté par l'acide soit retenue par la matière organique, celle-ci agissant, en dehors des réactions chimiques, de la même façon que l'acide sulfurique dans le procédé de purification. Cette rétention de l'arsenic est encore plus importante quand on opère la destruction en présence

---

(1) L'examen de l'acide se fait en évaporant dans une capsule de porcelaine contrôlée 300g de réactif, versés par portion, avec 20g d'acide sulfurique pur. L'évaporation est poursuivie jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une quinzaine de grammes d'acide sulfurique : on dilue alors de 4 parties d'eau et, après refroidissement, on introduit dans l'appareil de Marsh.

d'acide sulfurique comme dans les procédés de Filhol, de M. A. Gautier, etc.

Si l'organe est facile à détruire, on n'emploie pas beaucoup d'acide nitrique et l'arsenic introduit peut être en quantité trop faible pour être décelable par l'appareil de Marsh. Si, au contraire, l'organe résiste beaucoup à l'action du réactif, on est obligé de prendre une plus forte proportion de celui-ci ; l'impureté s'accumule dans le résidu de l'attaque jusqu'au moment où, la sensibilité de l'appareil de Marsh étant atteinte, on voit apparaître un anneau arsenical.

Naturellement, plus la destruction a été difficile, plus on trouve d'arsenic. Ce n'est pas seulement le métalloïde qui était contenu dans la matière organique qu'on isole avec l'appareil de Marsh (il pouvait n'y en pas avoir) c'est aussi celui qu'on a introduit avec les réactifs.

Le résultat final de l'expérience ne dépend donc que du rapport qui existe, d'une part, entre le poids total d'arsenic contenu dans les organes et apporté par les réactifs et, d'autre part, le degré de sensibilité de la méthode de Marsh.

Dans toutes les recherches qui ont été publiées jusqu'ici concernant l'existence de l'arsenic dans l'organisme, on a négligé d'établir ce rapport : les résultats ont été négatifs quand la limite de sensibilité de la méthode de Marsh était au-dessus du poids d'arsenic introduit dans l'appareil ; ils ont été positifs quand cette limite était au-dessous. Mais on ne sait, dans le dernier cas, quelle proportion de l'arsenic obtenu revenait à l'organe examiné, quelle proportion était due à l'emploi des réactifs.

En général, la quantité d'arsenic existant à l'état normal dans les organes était bien inférieure à celle qu'on pouvait découvrir avec l'appareil de Marsh et l'on n'a obtenu de résultats positifs qu'avec des réactifs insuffisamment purifiés.

En conséquence de cette discussion, on peut dire que

pour résoudre le problème de l'arsenic normal, il faut tout d'abord disposer d'une méthode de recherche de l'arsenic beaucoup plus sensible que celle dont on dispose aujourd'hui.

L'emploi de cette nouvelle méthode exigera nécessairement des réactifs d'une extrême pureté et, comme dans un ordre de recherches aussi délicates, les résultats qualitatifs ne sauraient suffire, on opérera toujours quantitativement.

Si l'on arrive alors, avec des matériaux d'étude bien choisis, à isoler des poids d'arsenic supérieurs à ceux qu'on aurait pu introduire avec les réactifs, on sera en droit d'admettre l'existence de ce métalloïde dans les organes examinés.

Ces considérations m'ont servi de guide dans toutes les recherches que j'ai publiées sur l'arsenic normal (1). C'est pourquoi j'ai toujours indiqué, en même temps que le poids d'arsenic obtenu dans une expérience, la quantité et le degré de pureté des réactifs qu'il avait fallu employer pour détruire la matière organique.

Maintenant que j'ai mis au point la question de la recherche de l'arsenic normal, je vais décrire les moyens à l'aide desquels j'ai pu aborder à mon tour ce problème difficile; j'indiquerai ensuite les conditions très spéciales dans lesquelles je me suis placé pour m'assurer de l'existence réelle de l'arsenic dans l'organisme à l'état normal.

La méthode de Marsh.

Parmi les diverses méthodes proposées pour reconnaître de très petites quantités d'arsenic, la plus ancienne, celle de Marsh, est de beaucoup la plus employée. Elle a reçu peu à peu de nombreuses et utiles modifications et tous les savants qui se sont occupés de l'arsenic normal y ont eu

---

(1) *Ann. Inst. Past.*, t. XVI, 1902, p. 553-561, et t. XVII, 1903, p. 1-10.

recours. On s'en sert aussi d'une manière courante dans les laboratoires de toxicologie.

C'est à cette méthode que j'ai donné la préférence, mais, après l'avoir perfectionnée de telle sorte qu'elle est devenue de beaucoup la plus exacte et la plus sensible : elle permet aujourd'hui d'isoler avec certitude une quantité d'arsenic aussi petite qu'un demi-millième de milligramme.

On se rappelle le principe de cette méthode et, peut-être aussi, l'appareil primitif de Marsh. Quand on fait agir l'acide sulfurique sur le zinc, au sein d'une solution arsenicale, l'arsenic passe presque entièrement à l'état d'hydrure gazeux et se dégage avec l'excès d'hydrogène,

Lorsqu'on enflamme ce mélange, l'hydrure d'arsenic, facilement décomposable par la chaleur, se sépare en ses éléments : l'hydrogène brûle et donne de la vapeur d'eau ; l'arsenic fournit, de son côté, de l'acide arsénieux.

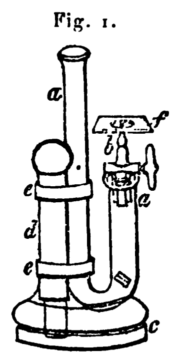
Si, au lieu de laisser brûler le mélange à l'air libre, on refroidit la flamme en l'écrasant avec un morceau de verre ou de porcelaine, l'arsenic mis en liberté échappe en partie à la combustion et se dépose sur le corps solide. Il y produit une tache noire, miroitante, qu'on peut aisément caractériser par l'ensemble de ses réactions.

L'appareil imaginé par Marsh pour réaliser ces expériences est extrêmement simple. Il consiste en un tube de verre *a a*, d'environ 2^{cm} de diamètre intérieur et courbé en forme de siphon. La branche la plus courte a environ 13^{cm} de longueur, elle est fermée par un bouchon que traverse un robinet *b* terminé en pointe fine. L'autre, de 21^{cm} de longueur, reste ouverte. Pour tenir le tube dans une position verticale, on le fixe sur un bloc de bois à l'aide de deux bandes de caoutchouc.

Pour se servir de l'appareil, on y met d'abord une lame de zinc maintenue dans la courbure, du côté de la petite branche, par un morceau de baguette de verre. On verse ensuite, par la grande branche, assez du liquide à exami-

ner pour que le niveau atteigne, le robinet étant ouvert, jusqu'au voisinage du bouchon. On ferme le robinet. Le gaz qui se dégage s'accumule dans la petite branche et repousse le liquide acide dans la grande. Après un instant, le contact cesse entre ce liquide et le zinc et le dégage-

Fig. 1.



Reproduction originale.

ment s'arrête. On ouvre le robinet ; on allume le jet gazeux et, en écrasant la flamme avec un morceau de verre froid, on essaie d'obtenir une tache arsenicale. Quand il n'y a plus assez de gaz, on en prépare une nouvelle provision en fermant le robinet. On peut obtenir de la sorte tout une série de taches.

Marsh a proposé un second appareil, pour le cas où le volume de liquide suspect est plus considérable.

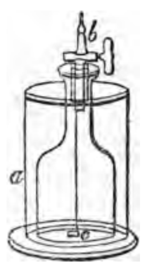
Comme on le voit dans la figure, c'est une sorte de briquet à hydrogène. Le vase extérieur *a* contient environ 4^l ; *c* est un morceau de zinc suspendu au bouchon de la cloche à l'aide d'un fil. Le fonctionnement de cet appareil est facile à comprendre sans autre explication.

Un défaut de la méthode primitive de Marsh est de laisser perdre une partie de l'arsenic, ce qui diminue d'autant sa sensibilité. Tout le métalloïde existant dans le jet de gaz enflammé ne se dépose pas sur le corps froid qui sert à recueillir les taches : une proportion notable brûle et disparaît dans l'atmosphère à l'état d'acide arsé-

nieux. Ce défaut augmente avec la grandeur de la flamme, car le refroidissement devient alors plus difficile. Malgré tout, Marsh obtenait encore des taches avec un peu moins de $\frac{1}{2}$ milligramme d'arsenic.

Liebig ([1]), puis Berzélius ([2]), ont diminué la perte du métalloïde en joignant au robinet un tube de verre de

Fig. 2.



Reproduction originale.

petit diamètre, recourbé à angle droit, qu'ils chauffaient en un point de sa portion horizontale. L'hydrure d'arsenic se dissociait lorsqu'il passait en ce point : la vapeur du métalloïde, entraînée par le gaz, allait se condenser dans la région froide du tube où elle donnait un anneau noir, tandis que l'hydrogène se dégageait.

Depuis lors, l'appareil de Marsh a subi une foule d'améliorations, les unes ayant pour but d'assurer la décomposition complète de l'hydrure d'arsenic ; les autres, d'éviter l'entraînement de gouttelettes acides qui produiraient des erreurs, etc.

Toutes ces améliorations ont été réunies dans l'appareil préconisé en 1841 par la Commission de l'Académie des Sciences. Dans cet appareil, qui est lui-même un perfectionnement du modèle proposé par Koeppelin et Kampmann ([3]), le gaz, produit en A, abandonne les gouttelettes

---

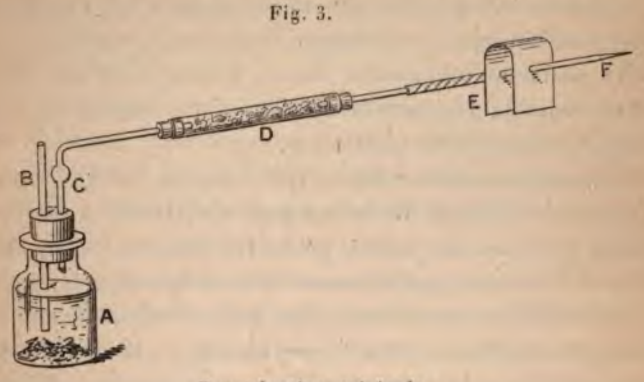
([1]) *Annalen der Chim. and Pharm.*, t. XXIII, 1837, p. 207.

([2]) *Jahresbericht*, 1837.

([3]) *Comptes rendus*, t. XI, 1840, p. 926-927.

qu'il pouvait entraîner, d'abord dans la boule C, puis dans un gros tube D, garni d'amiante. Il passe ensuite dans un second tube, en verre peu fusible, de 2^{mm} à 3^{mm} de diamètre intérieur. C'est là qu'il subit l'action de la chaleur.

Fig. 3.



Reproduction originale.

leur. A cet effet, le second tube, ou tube à analyse, est enveloppé d'une feuille de clinquant sur une longueur d'environ 10^{cm}. On entoure cette partie de charbons placés sur une grille. Un petit écran E empêche le tube de s'échauffer à une distance trop grande et favorise le dépôt de l'enduit arsenical.

Les membres de la Commission ont observé ce fait important « que les taches ne se montrent pas mieux avec de grandes quantités de liquide, qu'avec de petites quantités renfermant la même proportion d'arsenic, et qu'il y a avantage dans le procédé de Marsh à opérer sur des liqueurs concentrées, quand il s'agit de rendre sensibles de très petites traces d'arsenic ».

D'après leurs expériences, la limite de sensibilité de la méthode, avec leur appareil, correspondait au $\frac{1}{50}$ de milligramme, quantité avec laquelle on pouvait obtenir quelques taches jaunâtres. Mais il fallait, pour cela, opérer dans un très petit flacon, avec un volume de liquide de 40^{cm^3} environ.

Si cette méthode permettait d'obtenir de l'arsenic sous forme de tache ou d'anneau, même lorsqu'il y en avait très peu dans le liquide, elle ne permettait pas d'obtenir *tout* l'arsenic contenu dans ce liquide.

Comme on l'a reconnu plus tard, une partie de l'hydrure gazeux échappait à la décomposition dans le tube chauffé et les taches qu'on pouvait encore produire, il est vrai, en allumant le gaz sortant de l'appareil, étaient loin de récupérer le reste du métalloïde.

C'est précisément ce défaut qui a engagé M. A. Gautier à reprendre l'étude de la méthode de Marsh. Ayant eu besoin de doser de petites quantités d'arsenic dans les organes d'animaux empoisonnés dans un but expérimental, il a cherché les conditions dans lesquelles on devait se placer pour obtenir, sous forme d'anneau, la totalité du métalloïde introduit dans le flacon à hydrogène. On atteint ce résultat quand le courant de gaz ne dépasse pas une certaine vitesse et que le tube à analyser est chauffé sur 20^{cm} à 25^{cm} de longueur. Chaque opération dure 2 heures et demie à 3 heures et consomme 40^g à 50^g d'acide sulfurique.

On sait que le zinc pur s'attaque très mal par l'acide sulfurique étendu. Pour favoriser le dégagement gazeux, on a proposé d'ajouter au mélange quelques gouttes d'une solution diluée de sulfate de cuivre ou de chlorure de platine. M. A. Gautier a démontré que l'usage du sel de cuivre devait être évité, car il entraîne la perte d'une quantité considérable d'arsenic, lequel se précipite dans le flacon à hydrogène, soit à l'état de métalloïde pur, soit à l'état d'hydrure solide. Le chlorure de platine seul est recommandable [1].

En tenant compte de toutes ces observations, M. A. Gautier arrive à déceler l'arsenic jusqu'au $\frac{1}{200}$ de milligramme.

---

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. IX, 1876, p. 384-410.

Cette sensibilité, pourtant très remarquable, m'a paru encore insuffisante pour aborder convenablement l'étude de l'arsenic normal.

Une telle exigence est d'ailleurs justifiée, non seulement par les raisons que j'ai données dans la première partie de ce mémoire, mais aussi par ce fait que la méthode de Marsh, du moins comme on la pratique d'habitude, devient irrégulière dans ses résultats lorsqu'il s'agit de quantités d'arsenic excessivement petites, avoisinant la limite de sensibilité. Il peut très bien arriver alors qu'un anneau arsenical obtenu dans une première expérience soit à peine visible ou tout à fait absent dans une seconde, conduite en apparence de la même manière.

Cette irrégularité, très préjudiciable à la précision des résultats est due à des pertes d'arsenic, variables d'une expérience à l'autre. Le meilleur moyen de la faire disparaître ou d'en atténuer les effets est de restreindre les pertes, autrement dit d'augmenter la sensibilité de la méthode.

Or, la première cause de perte de l'arsenic est la présence de petites quantités d'oxygène qui restent dans l'appareil au début de l'opération ou qui y pénètrent pendant son cours, soit avec le liquide arsenical, soit par le tube à analyse.

L'arsenic est, en effet, très oxydable; malgré la présence d'hydrogène, il passe à l'état d'acide arsénieux, dont le dépôt cristallin et de couleur blanche est beaucoup plus difficile à apercevoir. Vers la limite, quand il y a trop peu de substance, on ne voit plus rien du tout ([1]).

On évite cette oxydation, ainsi qu'on le verra plus

([1]) L'oxydation de l'arsenic s'opère même assez vite à la température ordinaire dans les tubes où l'on conserve les anneaux, si l'on n'a pas pris la précaution de sceller les tubes pleins d'hydrogène sec. A la place du dépôt noir, bien visible du métalloïde, on n'a plus, après quelque temps, qu'une trace blanchâtre d'acide arsénieux, quelquefois imperceptible, même sur un fond noir

loin, en purgeant complètement l'appareil de l'air qu'il renferme et en évitant la communication de l'atmosphère avec l'intérieur du tube à analyse.

Une autre cause de perte qui cumule ses effets avec la précédente pour diminuer la sensibilité de la méthode ordinaire de Marsh, tient à la limite de tension de dissociation de l'hydrure d'arsenic et au degré de dilution du liquide arsenical contenu dans l'appareil.

Quand on décompose l'hydrure d'arsenic par la chaleur, l'hydrogène et l'arsenic se séparent presque complètement, la tension de dissociation de ce corps à la température du rouge étant considérable. Il y a néanmoins une limite à cette décomposition ; c'est le moment où le mélange gazeux ne contient plus que juste la proportion d'hydrure d'arsenic qui prendrait naissance si, dans les mêmes conditions de température et de pression, on faisait réagir de l'hydrogène pur sur l'arsenic.

A partir de ce moment, la décomposition s'arrête. Par refroidissement, la vapeur d'arsenic se condense et il reste un mélange d'hydrogène et d'hydrure arsenical indécomposable. Ce mélange sort de l'appareil et se dégage dans l'atmosphère.

On peut obtenir d'emblée le même mélange en diluant l'hydrure d'arsenic dans une quantité convenable d'hydrogène. C'est ce qui arrive involontairement dans la méthode de Marsh lorsque le liquide acide introduit dans l'appareil ne contient pas une proportion suffisante d'arsenic. Tandis que l'hydrogène se dégage avec une vitesse presque invariable, en rapport avec la dose d'acide sulfurique, l'hydrure arsenical ne se produit plus qu'avec une excessive lenteur, et sa proportion dans le mélange gazeux tombe, à partir d'une certaine dilution de la liqueur, jusqu'à la limite de tension de dissociation indiquée plus haut. Quelle que soit alors la durée de l'expérience et la quantité de gaz qui passe dans le tube chauffé, il ne se *dépose* pas d'arsenic.

Le moyen d'éviter cette nouvelle cause de perte est donc de concentrer la trace d'arsenic que l'on veut mettre en évidence dans un petit volume de liquide et, en même temps, d'éviter l'emploi d'une forte proportion d'acide sulfurique qui dégagerait trop d'hydrogène.

D'habitude, on purge l'appareil de Marsh en y faisant réagir, pendant assez longtemps, de l'acide étendu sur le zinc. C'est seulement quand on juge l'air ou presque tout l'air chassé par l'hydrogène qu'on commence à introduire la solution arsenicale.

Mais, à ce moment, le flacon renferme un volume déjà notable de liquide. La solution arsenicale s'y trouve donc diluée, contrairement à l'une des conditions à remplir pour atteindre une grande sensibilité.

On obtient une purge complète et rapide de l'appareil de Marsh, sans être obligé d'introduire une quantité nuisible de liquide, en se servant d'une source accessoire d'hydrogène pur ou d'anhydride carbonique. Les bombes de gaz comprimés qu'on trouve aujourd'hui dans tous les laboratoires sont particulièrement commodes pour cet usage.

Une autre condition indispensable pour retrouver des traces minimes d'arsenic est de condenser les vapeurs du métalloïde sur un espace aussi petit que possible. Sans cela l'enduit deviendrait invisible par défaut d'épaisseur.

Je me sers dans ce but, comme tubes à analyse, de tubes en verre peu fusible n'ayant pas plus de 1^{mm} de diamètre intérieur. La paroi de ces tubes est assez épaisse afin d'éviter les déformations; elle atteint près de 2^{mm}. En outre, pour que l'enduit ne s'étale pas sur une trop grande longueur, on favorise la condensation immédiate des vapeurs arsenicales en entourant le tube, à une petite distance de la partie chauffée, avec un petit réfrigérant.

Celui-ci se compose tout simplement d'une petite bande de papier à filtrer, de $0^{m},05$ de largeur; cette bande fait

3 ou 4 fois le tour du tube et reçoit de l'eau, goutte à goutte, d'un petit réservoir placé au-dessus. L'excès d'eau s'écoule par l'extrémité libre de la bande qui pend sur une longueur de 1^{cm} à 2^{cm}. L'anneau d'arsenic, rassemblé ainsi sur un très petit espace, ne risque plus d'échapper à l'observation. Avec des quantités de métalloïde supérieures au $\frac{1}{100}$ de milligramme, l'usage du petit réfrigérant n'est plus nécessaire.

Il faut éviter les tubes en verre plombeux. Je me suis servi quelque temps de tiges à thermomètres, émaillées d'un côté. Au rouge, sous l'influence réductrice de l'hydrogène, du plomb qui diffusait de la couche d'émail jusqu'à l'intérieur du tube était mis en liberté et retenait une partie de l'arsenic. Les anneaux étaient beaucoup moins nets qu'avec les tubes en verre vert dont je préconise exclusivement l'usage.

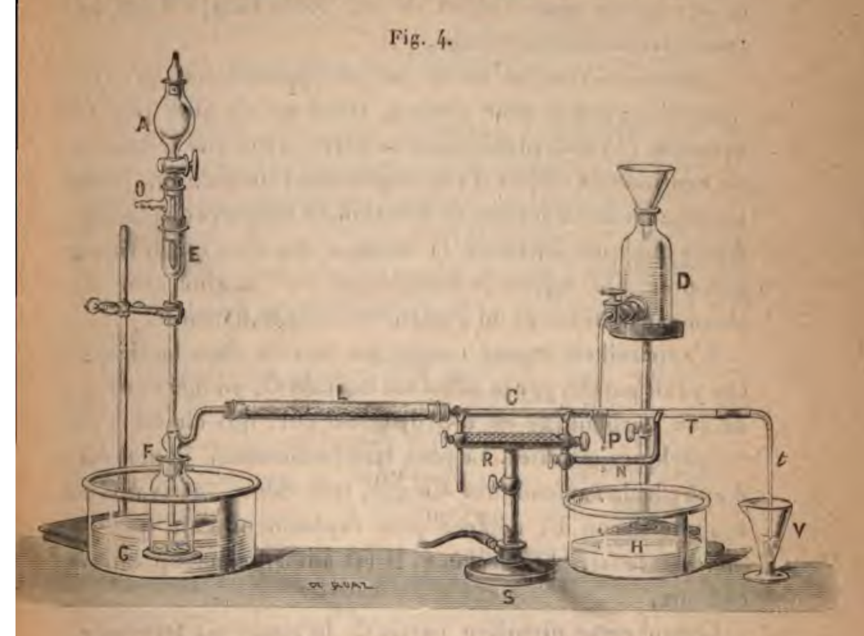
Les tubes à analyse doivent être très propres. On les lave à l'acide sulfurique chaud ou à l'eau régale, puis à l'eau distillée et même à l'alcool et à l'éther; on les dessèche ensuite complètement. Leur longueur est d'environ 30^{cm}. Il est recommandable d'en préparer d'avance une provision; on les étire et on les ferme à chaque extrémité; de cette façon ils restent propres jusqu'au moment du besoin.

Le modèle d'appareil avec lequel j'ai fait presque toutes mes recherches comprend d'abord un flacon F, d'environ 90^{cm^3} de capacité, où a lieu la réduction du composé arsenical par le mélange de zinc et d'acide sulfurique. On y verse la solution arsenicale par l'intermédiaire d'une ampoule à robinet, fixée sur l'entonnoir à l'aide d'un bouchon. Ce dispositif permet de se rendre compte de la vitesse d'écoulement du liquide; en outre, il agit comme purgeur et évite l'entraînement de l'air dans l'intérieur de l'appareil, au cas où il se formerait un chapelet de bulles au-dessous de la clef.

Les plus grosses gouttelettes de liquide dues à l'effer-

vescence se déposent dans la boule, en F, et le gaz achève de se dessécher en passant dans le tube L. A cet effet, celui-ci est rempli de coton hydrophile, préalablement chauffé

Fig. 4.



à + 110° — 120°. La cellulose ainsi déshydratée retient énergiquement la vapeur d'eau sans agir sur la composition du gaz, comme le chlorure de calcium, la potasse ou l'acide sulfurique.

L'hydrogène et l'hydrure d'arsenic passent ensuite dans le tube à analyse où se fait la décomposition, puis le dépôt d'arsenic. Ce tube est entouré d'une chemise de clinquant et repose sur deux petites fourches mobiles, au-dessus de la rampe à gaz R, de 10^{cm} de longueur. Le petit réfrigérant de papier est situé presque immédiatement à la suite de la rampe à gaz. C'est à cet endroit que l'anneau d'arsenic se dépose. Enfin, la partie terminale du tube à analyse est reliée avec un petit tube coudé plongeant dans l'eau de manière à pouvoir contrôler au

début l'étanchéité de l'appareil et, pendant l'opération, la vitesse du dégagement gazeux.

La tige N à hauteur réglable, empêche le tube à analyse de se courber sous l'effort de son poids lorsqu'il est ramolli par la chaleur rouge.

Quand on veut se servir de cet appareil, on prépare d'abord un peu de zinc platiné. 10g à 20g de zinc pur en grenaille (1) sont placés dans un verre, avec une trentaine de centimètres cubes d'eau légèrement teintée en jaune par une ou deux gouttes de solution de chlorure de platine. Après quelques instants, la surface du zinc est devenue gris noir. On rejette le liquide, on lave le zinc avec un peu d'eau distillée et on l'introduit dans le flacon F.

L'appareil est monté comme on le voit dans la figure. On y fait passer, par la tubulure latérale O, un bon courant de gaz carbonique ou d'hydrogène pur, qui chasse l'air en quelques minutes. Le plus habituellement, je me sers d'anhydride carbonique. Ce gaz, très dense, arrivant au fond du flacon F, déplace plus rapidement l'air que ne pourrait le faire l'hydrogène. Il est aussi beaucoup moins coûteux.

Quand cette première partie de la purge est terminée, on verse sur le zinc, par l'intermédiaire de l'ampoule, 10^{cm^3} d'acide sulfurique au cinquième (2).

Une effervescence très vive se déclare, le plus souvent avec excès de pression, à cause de l'écoulement limité du gaz par le tube capillaire. Pendant qu'elle s'ac-

---

(1) Pour avoir du zinc exempt d'arsenic, on fond du zinc ordinaire dans un creuset avec du chlorure d'ammonium et l'on brasse vivement le mélange à l'aide d'un bâton en bois vert. L'arsenic se volatilise sous forme de chlorure avec un peu de zinc et l'excès de sel ammoniac.

Quand l'opération est terminée, on distille le zinc dans une cornue, en séparant les premières portions. Celles-ci peuvent servir à d'autres usages.

(2) Pour purifier l'acide sulfurique, on le dilue avec quatre parties d'eau contenant en dissolution de $\frac{1}{1000}$ à $\frac{2}{1000}$ de sulfate d'argent; on ajoute un peu d'acide sulfureux, on fait bouillir jusqu'à disparition

complit, on porte le tube à analyse au rouge sombre et l'on règle le petit réfrigérant. Après 10 à 15 minutes, l'effervescence est presque entièrement calmée ; le zinc est recouvert d'une petite couche de liquide, et l'appareil, tout à fait exempt d'oxygène et d'anhydride carbonique, est prêt à servir.

On introduit alors, très lentement, la solution dans laquelle on recherche l'arsenic (quelques centimètres cubes). Lorsque cette solution est écoulée, on lave l'ampoule, en plusieurs fois, avec 20^{cm^3} d'acide sulfurique à 10 pour 100, en laissant chaque portion couler goutte à goutte dans le flacon F. On termine le lavage avec 10^{cm^3} d'acide au cinquième.

Le dégagement gazeux doit être très lent, sinon une partie de l'hydrure d'arsenic échappe à la décomposition malgré l'étroitesse du tube. Il doit être aussi très régulier, pour que l'anneau se dépose au même endroit du tube, du commencement à la fin de l'opération. Une vitesse convenable est celle de 4^{cm^3} à 5^{cm^3} par minute. On l'apprécie facilement, quand on a déjà fait quelques mesures, au nombre des bulles qui barbotent dans le petit verre. Au début, quand le gaz formé n'a pas encore atteint le tube à analyse, on peut admettre une vitesse un peu plus grande pour gagner du temps.

L'anneau d'arsenic apparaît, suivant la quantité de métalloïde et la vitesse du courant gazeux, entre 5 minutes et 1 heure. Après 2 à 3 heures, l'opération est généralement terminée (1).

---

d'odeur et l'on traite par l'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que le liquide refroidi soit bien saturé. Après 24 heures en flacon bouché, on filtre le dépôt de sulfure d'argent qui fixe le sulfure d'arsenic ; on chasse l'hydrogène sulfuré par ébullition ; on filtre à nouveau s'il y a du soufre ; enfin l'on concentre, s'il est nécessaire. Autant que possible, on ne fait bouillir l'acide que dans la porcelaine ou le platine.

(1) Si l'on veut conserver l'anneau, on détache le tube coudé ; on ferme à la flamme d'un brûleur de Bunsen l'extrémité libre du tube à

Les résultats obtenus témoignent d'une extraordinaire sensibilité. Il suffit d'introduire un $\frac{1}{2}$ millième de milligramme d'arsenic dans l'appareil pour voir apparaître sûrement un anneau, et un anneau très net. Avec une dose double, c'est-à-dire $\frac{1}{1000}$ de milligramme, l'anneau devient déjà visible sur 2^{mm} à 3^{mm} de longueur.

La destruction des matières organiques.

On ne peut obtenir des résultats aussi remarquables lorsque la solution examinée renferme des matières organiques en même temps que l'arsenic.

Marsh avait déjà reconnu l'inconvénient que présentent souvent ces matières organiques de former dans son appareil une mousse persistante, laquelle sort ensuite par le robinet, gêne ou empêche la combustion du gaz et la production des taches. Aussi avait-il recommandé, dans ces cas, d'ajouter un peu d'huile ou d'alcool à la surface du liquide.

Orfila a proposé une mesure plus radicale : celle de détruire les matières organiques par un réactif énergique. Il ne reste plus alors avec le métalloïde à l'état d'acide arsénique que des sels solubles sans aucun inconvénient.

Cette méthode permet d'opérer directement sur les organes, au lieu de leurs extraits aqueux, et présente l'avantage de libérer l'arsenic de ses combinaisons insolubles avec les tissus, combinaisons grâce auxquelles il aurait certainement échappé.

Orfila détruisait les matières organiques et les tissus en les chauffant avec de l'acide nitrique. Arrivé à un certain point de l'évaporation, la masse se décomposait brusque-

---

analyse et l'on éteint la rampe à gaz. Après le refroidissement, on sépare avec précaution le tube à analyse du filtre à coton et l'on bouche rapidement l'extrémité ouverte de ce tube avec une goutte de paraffine (en le plongeant dans la paraffine fondue). Le tube reste alors plein d'hydrogène. On le scelle aussitôt à la lampe, sans laisser entrer d'air, entre l'anneau et la partie chauffée.

ment et l'on obtenait une sorte de charbon qu'on épuisait par l'eau bouillante. La solution filtrée était alors introduite dans l'appareil de Marsh.

C'est avec cette méthode que Couerbe, puis Orfila, avaient cru tout d'abord reconnaître l'existence normale de l'arsenic dans les tissus (¹).

La méthode de destruction des matières organiques a subi de nombreuses modifications. Danger et Flandin ont remplacé l'acide nitrique par l'acide sulfurique (²), Filhol s'est servi d'un mélange de deux acides (³). On a proposé aussi l'incinération des tissus avec du nitrate de potassium, utilisé l'action du chlore en présence de l'acide chlorhydrique, etc. M. A. Gautier qui a étudié comparativement ces modifications combine d'une certaine manière l'emploi de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique. Il s'arrange pour agir, pendant toute la durée de l'attaque, en milieu très oxydant; les chlorures sont alors chassés sans entraîner l'arsenic et celui-ci se retrouve, à la fin, sous la forme d'acide arsénique.

D'après ses dernières publications, on verse sur 100ᵍ de tissu frais, suivant le cas, de 30ᵍ à 60ᵍ d'acide nitrique pur $(NO^3)^2,3H^2O$; on additionne de 1ᵍ d'acide sulfurique, et l'on chauffe le tout dans une capsule de porcelaine, jusqu'à liquéfaction complète, puis épaississement; on retire du feu et l'on ajoute alors seulement 8ᵍ à 10ᵍ d'acide sulfurique pur. On chauffe de nouveau assez fortement, puis retirant du feu, l'on verse sur la matière en train de se détruire de l'acide nitrique par faibles quantités à la fois, jusqu'à ce que, chauffant jusqu'au point où l'acide sulfurique émet d'épaisses vapeurs, il ne reste plus dans la capsule qu'un liquide brun à peu près incarbonisable à la température où l'acide sulfurique commence à bouillir.

(¹) ORFILA, *Recherches sur l'empoisonnement par l'acide arsénieux* (recueillies par BEAUFORT. Paris 1842, Rouvier édit., p. 95-99).

(²) *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. XII, 1841, p. 1089.

(³) *Journ. Pharm. Chim.*, 3ᵉ série, t. XIV, 1848, p. 404.

Dans certains cas (résidus urinaires, extraits de vin, et surtout glande thyroïde), la destruction est difficile et les additions successives d'acide nitrique doivent être plusieurs fois répétées. Arrivé au point où l'acide nitrique n'oxyde presque plus, on chasse celui-ci une dernière fois à chaud, on laisse refroidir, on ajoute encore un peu d'acide sulfurique, et, en agitant, on verse la petite quantité de liqueur brune résiduelle dans 600^{cm^3} à 700^{cm^3} d'eau distillée. On lave ensuite la capsule, après refroidissement, et l'on réunit le tout. Il tombe au fond du récipient, une matière humique, très divisée, à laquelle surnage une liqueur plus ou moins foncée ([1]).

C'est dans cette liqueur, une fois filtrée, qu'on recherche le métalloïde.

L'emploi ainsi combiné de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique réalise une excellente destruction des matières organiques, mais il consomme une quantité assez considérable d'un réactif qui, je l'ai déjà expliqué, peut avoir une influence prépondérante sur le résultat de l'expérience.

Je suppose qu'on ait pris de l'acide nitrique aussi pur qu'on puisse l'obtenir par les procédés antérieurement connus, c'est-à dire de l'acide contenant environ $\frac{1}{3\,000\,000}$ d'arsenic : chaque portion de 30^g contiendra $\frac{1}{100}$ de milligramme d'arsenic, soit la moitié de la plus petite dose reconnaissable par la méthode de la Commission de l'Académie, le double de celle qu'on peut déceler en suivant les indications de M. A. Gautier, la dose qui me suffirait à produire aisément une vingtaine d'anneaux.

Pendant l'attaque de la matière organique, une partie de cet arsenic se volatise avec les vapeurs d'acide nitrique en excès; mais une autre partie, retenue surtout par l'acide sulfurique, reste dans le résidu.

Il est difficile d'évaluer exactement la grandeur de cette

([1]) *Comptes rendus*, 1899, t. CXXIX, p. 936-937.

seconde partie, car elle dépend à la fois de la proportion d'acide nitrique qui disparaît par réduction, de la nature des matières organiques, de la teneur en chlorures que celles-ci renferment, de la quantité d'acide sulfurique, etc., mais elle est certainement assez élevée.

On en a une idée quand on purifie l'acide nitrique d'après ma méthode, c'est-à-dire en le distillant à plusieurs reprises avec 10 pour 100 d'acide sulfurique pur; l'acide sulfurique retient chaque fois près des $\frac{5}{6}$ de l'arsenic présent.

Cette proportion n'est sans doute pas toujours atteinte dans les attaques de matières organiques, mais elle doit l'être quelquefois. En tout cas, si l'on multiplie les doses d'acide nitrique, comme cela devient nécessaire avec les organes difficiles à détruire, on peut arriver facilement à introduire assez d'arsenic pour que ce métalloïde devienne décelable par la méthode de Marsh, même sans les modifications qui ont été proposées avant la mienne.

La nécessité s'impose donc, pour avoir des résultats précis, d'employer un acide nitrique excessivement pur, tel que la quantité d'arsenic qu'il apporte soit notablement inférieure à la limite de sensibilité de la méthode de Marsh.

Je suis parvenu, non seulement à abaisser la teneur arsenicale de l'acide nitrique jusqu'au point où elle devient pour ainsi dire négligeable, mais à augmenter encore les garanties en diminuant la quantité de cet acide qui était nécessaire pour la destruction des matières organiques. Je me suis basé, pour cela, sur l'action puissante de l'acide sulfurique, réactif qu'il est facile d'obtenir exempt d'arsenic.

Ce procédé de destruction, que j'ai déjà eu l'occasion de décrire en détails (1), ressemble beaucoup à celui de M. Armand Gautier, auquel il emprunte ses principes.

(1) *Annales de l'Institut Pasteur*, t. XVII, 1903, p. 1-10.

Il en diffère principalement par l'addition, dès le début de l'attaque, d'une plus grande proportion d'acide sulfurique. La désagrégation des tissus, qui est surtout de nature hydrolytique, se produit alors plus aisément et l'on économise beaucoup d'acide nitrique.

En outre, comme les dérivés nitrés qui prennent naissance sont peu stables dans l'acide sulfurique concentré et chaud, ils se décomposent au fur et à mesure de l'évaporation, et l'espèce de déflagration qui avait lieu quelquefois ne se produit plus.

Pour conduire l'attaque, on prépare d'abord un mélange de neuf parties d'acide nitrique avec une d'acide sulfurique pur. Ce mélange, ajouté au cours de l'opération sur la masse en partie desséchée et carbonisée, la désagrège beaucoup mieux que l'acide nitrique seul et, n'étant pas aussi volatil, il permet de laver plus facilement les parois chaudes de la capsule. A la fin, la quantité totale des acides mis en jeu est comprise entre une fois et demie et trois fois le poids de la matière organique, supposée sèche.

Voici comment on procède. Le tissu (glande thyroïde, foie, muscle, etc.) est d'abord divisé en petits fragments à l'aide de ciseaux. S'il s'agit de corne, ou d'une substance analogue, on la pulvérise finement dans un mortier après dessiccation à l'étuve.

L'échantillon ainsi préparé est pesé; on évalue, soit par un calcul approximatif, soit par un essai sur une portion aliquote, la proportion de matière sèche qu'il renferme et on le place dans une capsule de porcelaine spacieuse avec une quantité du mélange acide correspondant à une ou deux fois le poids de la matière sèche. On ajoute encore un peu d'acide sulfurique pur, environ 20 à 25 pour 100 du poids sec [1], et l'on chauffe doucement. On peut commencer le chauffage au bain-marie, mais il faut le conti-

[1] Certains tissus riches en composés calcaires exigent un supplément d'acide sulfurique destiné à la transformation du calcium en sulfate. *Voir* à ce sujet le Mémoire des *Annales de l'Institut Pasteur*.

nuer sur un fourneau à gaz, recouvert d'une toile métallique et d'un large disque en métal, perforé au centre. On peut alors pousser le feu, à la fin de l'opération, sans courir le risque de surchauffer les bords de la capsule.

Il faut agiter continuellement le mélange en réaction, de manière qu'il reste toujours très homogène. La dissolution se fait rapidement; on obtient une masse visqueuse, jaune clair d'abord, puis jaune foncé, plus fluide, se caramélisant enfin. On augmente un peu le feu quand le mélange brunit, et l'on chauffe, toujours en agitant, jusqu'à ce que la masse soit tout à fait noire et homogène. La plus haute température qu'on doive atteindre est celle à laquelle commencent à se dégager des vapeurs blanches, formées principalement d'acides gras.

En général, on n'obtient pas le résultat indiqué du premier coup; il faut rajouter encore du mélange acide et évaporer de nouveau. Quand on a un peu d'habitude, on voit très bien, au cours de l'opération, qu'on n'arrivera pas au but sans une nouvelle addition de réactifs; on verse alors le mélange acide avec une pipette, peu à peu, tout en remuant et en poursuivant l'opération. Lorsque l'attaque est terminée, la masse restant dans la capsule ressemble à du cirage (¹); si l'on en met un peu dans l'eau froide, elle se divise facilement en fines particules et le liquide se colore à peine en jaune.

On éteint le feu, on projette goutte à goutte de l'eau froide sur le résidu noir, puis, à la fin, une plus forte quantité d'eau : $0^l,25$ par exemple. On délaye bien la masse et, après refroidissement complet, on sépare les produits humiques insolubles par filtration. Le liquide, réuni aux eaux de lavage, est alors additionné de quelques centimètres cubes de solution d'acide sulfureux (pour réduire l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux) et

(¹) Toutefois, avec certaines matières, comme les éponges, les écailles de poisson, etc., riches en sels calcaires, la masse est sèche et friable.

concentré jusqu'à environ quatre ou cinq fois le poids de la matière organique sèche.

A ce moment, le liquide présente à peu près la couleur du vin de Malaga. On y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, très lentement, pendant plusieurs heures. Le matras dans lequel se trouve le liquide est alors bouché et abandonné jusqu'au lendemain, pour que le précipité se rassemble bien et devienne aisément filtrable.

On recueille ce précipité sur un petit filtre Berzélius et on le lave avec de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré, légèrement acidulée. Il renferme l'arsenic à l'état de sulfure, avec un peu de soufre et des matières organiques. On l'arrose, goutte à goutte, avec de l'ammoniaque étendue et tiède, en se servant d'une pipette; il se dissout presque intégralement et donne une solution foncée qu'on reçoit dans une petite capsule de porcelaine. On évapore à sec puis on attaque le résidu par un peu du mélange acide (1^{cm^3} ou 2^{cm^3}), et deux ou trois gouttes d'acide sulfurique, comme s'il s'agissait de la matière organique primitive. En reprenant par l'eau, il se sépare encore des flocons de produits humiques; on filtre, on lave et on évapore de nouveau, d'abord au bain-marie, puis sur une petite flamme, jusqu'à ce qu'il commence à se produire des vapeurs blanches. On enlève aussitôt la capsule du feu et l'on y verse 1^{cm^3} d'acide nitrique fumant. On recommence deux ou trois fois, s'il le faut, l'attaque à l'acide fumant, et l'on obtient comme résidu final une solution sulfurique incolore ou presque incolore, qu'on n'a plus qu'à étendre d'un peu d'eau et à verser dans l'appareil de Marsh [1].

Il est essentiel de pousser aussi loin la destruction des

---

[1] Si l'on soupçonnait la formation d'un peu de sulfate acide de nitrosyle dans la solution sulfurique, on ajouterait un cristal de sulfate d'ammonium pur avant de terminer la dernière évaporation. On sait, d'après Pelouze (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. II, 1841, p. 47), que le sulfate d'ammonium, chauffé avec l'acide sulfurique concentré, réduit facilement tous les composés oxygénés de l'azote.

matières organiques, surtout quand on cherche l'arsenic dans les tissus, comme la corne ou les poils, riches en kératine. Dans ce cas, en effet, l'arsenic est suivi d'une manière tenace par certaines combinaisons sulfurées très résistantes qui, introduites dans l'appareil de Marsh, donnent naissance à de l'hydrogène sulfuré. L'anneau est alors souillé par du soufre; peut-être même, une partie de l'arsenic se précipite-t-elle, à l'état de sulfure, dans le flacon à hydrogène.

La masse de matières humiques qui résulte de l'attaque retient, sans doute par affinité capillaire, une petite proportion d'arsenic. On peut s'en rendre compte en la traitant à nouveau, avec les mêmes poids d'acides. On obtient encore des traces du métalloïde.

Ces traces sont dues, pour la grande part du moins, à la matière organique, et non, comme il est utile de le vérifier, seulement à l'impureté des réactifs.

Quand on fait une seconde et une troisième attaque, en prenant toujours les quantités primitives d'acides, le poids de matières humiques diminue très peu chaque fois, autrement dit la cause de rétention de l'arsenic reste à peu près la même d'une attaque à l'autre.

Si donc il n'y a pas trace du métalloïde dans l'organe soumis à l'analyse, on peut multiplier le nombre des attaques, on ne trouve pas d'arsenic, ou bien, avec des réactifs insuffisamment purifiés, on en trouve une quantité constante. Cette quantité constante mesure le degré de souillure des réactifs ou, plus exactement, l'erreur qu'ils peuvent apporter dans l'expérience.

Si, au contraire, l'organe analysé est arsenical, on obtient des anneaux de plus en plus faibles, jusqu'au moment où, tout le métalloïde de la matière organique étant passé en dissolution, les nouvelles attaques ne donnent plus d'anneau, ou bien, dans l'hypothèse de réactifs impurs, des anneaux de grandeur constante. Pour avoir une évaluation exacte de l'arsenic contenu dans la substance orga-

nique, il faut alors retrancher de chaque anneau la grandeur constante.

Dans les expériences que je rapporte plus loin, les réactifs étaient très purs, et je n'ai obtenu plusieurs anneaux qu'avec des organes riches en arsenic. Avec les organes pauvres, la quantité d'arsenic restant dans les matières humiques était inférieure à la limite de sensibilité de la méthode de Marsh. Il y avait en outre une différence considérable entre les anneaux, principalement entre le premier et le second, preuve que l'arsenic était bien apporté par les organes examinés et non par les réactifs.

Je recommande beaucoup cette méthode des attaques successives, car elle fournit le meilleur moyen de vérifier les réactifs et de contrôler les résultats.

Le choix des matériaux d'études.

Dans quelles conditions doit-on maintenant appliquer les méthodes qui viennent d'être décrites pour élucider le problème de l'arsenic normal? Peut-on s'adresser à n'importe quel tissu ou organisme vivant? N'y a-t-il pas des causes d'erreurs, indépendantes des méthodes, qui pourraient enlever toute valeur aux conclusions tirées de l'analyse chimique?

Ce sont là des questions très importantes, mais dont, semble-t-il, on n'avait pas tenu compte jusqu'ici.

Toutes les expériences, en effet, ont été effectuées sur l'homme et les animaux domestiques, c'est-à-dire sur des êtres soumis, par suite du développement de l'industrie, à des causes importantes de contamination arsenicale.

Non seulement les énormes quantités de houille qui sont consommées par les usines, les chemins de fer, etc., déversent dans l'atmosphère de certaines régions des proportions notables d'acide arsénieux, mais tous les produits qui, de près ou de loin, ont eu contact avec l'acide sulfurique, dérivé lui-même des pyrites, contiennent une cer-

taine quantité du métalloïde. C'est ainsi que les superphosphates, le sulfate d'ammoniaque, employés par tonnes comme engrais, ont introduit l'arsenic dans presque tous les sols cultivés. De là, le métalloïde a dû passer dans les plantes ([1]) qui servent de nourriture aux animaux et à l'homme. L'acide arsénieux servait déjà vers 1840 à chauler le blé. Les drèches qui résultent de la saccharification de diverses céréales en présence d'acide sulfurique sont utilisées pour la nourriture des bestiaux. Le malt desséché dans les gaz de combustion de la houille a quelquefois introduit assez d'arsenic dans la bière pour qu'on explique ainsi certains accidents. Le glucose, obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'amidon, rend compte de la présence de l'arsenic dans un grand nombre de produits alimentaires : bières, confitures, liqueurs, etc. Sans parler d'une foule d'autres substances : matières colorantes, produits chimiques ou de toilette, médicaments, etc., qui renferment aussi de l'arsenic.

Il ne semble pas étonnant, dans ces conditions, de rencontrer des traces minimes d'arsenic dans le corps de l'homme et des animaux qui habitent les régions soumises au régime industriel. Mais une telle constatation ne prouve pas qu'il y ait toujours eu de l'arsenic dans l'organisme, que la présence de ce métalloïde chez l'homme et les animaux soit véritablement normale, par conséquent indépendante des temps et des lieux.

Pour trancher la question, soit dans un sens soit dans l'autre, il faut recourir à des organismes éloignés de toutes les causes de contamination arsenicales énumérées plus haut, il faut s'adresser à des êtres vivant, s'il est possible, dans un milieu de composition constante, que n'aient pu

---

([1]) Les expériences de Trinchinetti (*Sulla facolta assorbente delle radice de vegetabili*. Milano, 1863), de P. P. Dehérain (*Ann. agron.*, t. IV, 1878, t. 321, etc.), ont prouvé en effet que les racines peuvent absorber tous les éléments solubles qui sont en contact avec elles.

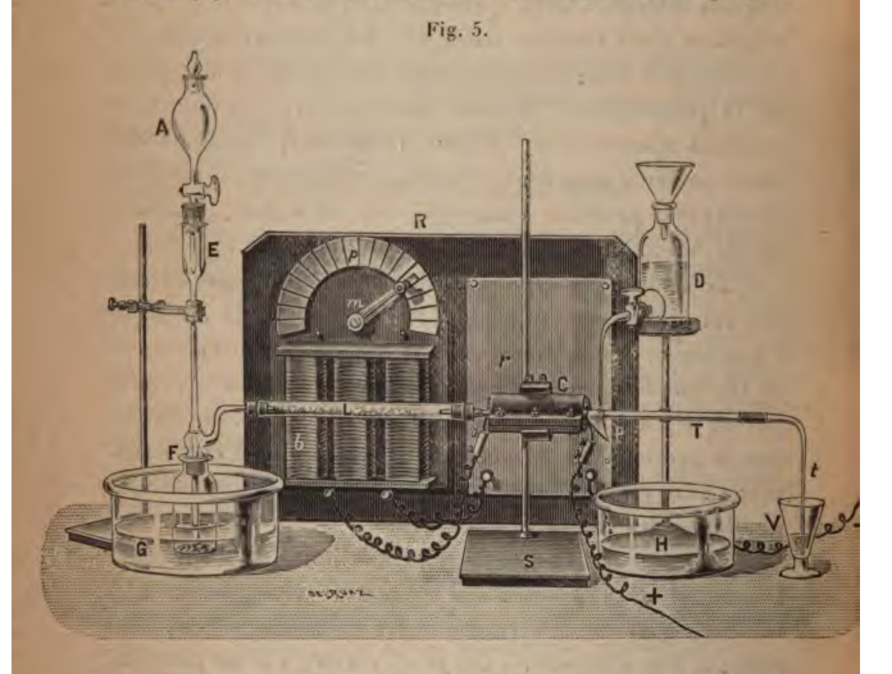
influencer ni l'apparition, ni le développement des industries humaines.

La preuve de l'arsenic normal.

Il m'a été possible d'opérer dans ces conditions précises, grâce au généreux accueil de S. A. S. le Prince de Monaco pendant sa dernière croisière scientifique avec le yacht *Princesse-Alice* (18 juillet-17 septembre 1902).

J'ai pu rassembler alors, avec tous les soins nécessaires [1], et soumettre ensuite à l'analyse chimique, les

Fig. 5.



organes d'une assez longue série d'animaux marins, capturés loin des côtes, quelquefois à une grande profondeur, dans l'Atlantique. J'ai examiné aussi les plumes d'un oiseau de haute mer, le Pétrel, et les cornes d'un mouton,

---

[1] *Pour les* détails, voir *Ann. Inst. Past.*, t. XVII, 1903, p. 1-10.

Noms des animaux.	Noms des organes.	Matière sèche.	Acide nitrique.	Acide sulfurique.	Ar
Holothurie (*Stichopus regalis* Cuv.)......	entière	81,8	72,0	15,0	
Anatife (*Lepas anatifera* L.)...........	corps, moins les valves	31,5	147,0	26,0	
Seiche (*Sepia officinalis* L.)...........	corps, moins l'os	40,8	81,0	14,0	
Squale (*Centrocynurus cœlolepis* Boc.).	testicules	12,5	16,0	7,0	
Roussette (*Scyllium canicula* Cuv.).....	peau	22,7	45,0	15,0	2,5
Germon (*Thunnus alalonga* Gm.)........	peau	26,0	180,0	40,0	3,5
Grondin (*Trigla Pini* Bloch..............	peau	32,7	36,0	14,0	
	muscles	30,1	71,0	14,0	
Serran (*Serranus atricauda* Günt.)......	peau	22,2	45,0	12,0	
	muscles	17,1	33,0	8,0	
	écailles	environ 20	»	»	
Tortue (*Thallassochelys caretta* L.).....	écaille	20	40,5	9,5	
Pétrel (*Procellaria pelagica* L.).........	plumes	34,0	43,0	15,0	
Orque (*Orca gladiator* L.)............	glande thyroïde	50 (à l'état frais)	45,0	10,0	
	peau	40,0	86,5	19,5	
Mouton (*Ovis aries* L.).	corne	20,0	50,5	10,5	

Si l'on considère, après l'examen de ce Tableau, que 300g d'acide nitrique étaient nécessaires pour donner, avec 30g d'acide sulfurique et 25g de zinc, un anneau arsenical de $\frac{1}{2}$ millième de milligramme, c'est-à-dire pour atteindre la limite de sensibilité de la méthode de recherche, on voit que, dans les cas les moins favorables, la quantité d'arsenic obtenue était encore notablement au-dessus de celle qui aurait pu être apportée par l'ensemble des réactifs.

Avec la corne de mouton, les peaux d'orque et de poisson, l'écaille de tortue, l'oursin, l'éponge, ces quantités

sont même tellement au-dessus de toutes les erreurs d'expériences qu'il ne peut plus subsister aucun doute concernant l'existence de l'arsenic chez les animaux considérés.

Le mouton du Pico n'a pu trouver son arsenic que dans l'herbe dont il se nourrissait, à une altitude de 1500^m, sur les flancs d'un volcan éteint, parfaitement isolé au point de vue des contaminations industrielles. Sous ce rapport, il présente presque la même garantie que le phoque du Spitzberg dans le corps duquel j'ai antérieurement reconnu la présence de l'arsenic ([1]). Quant au pétrel et aux animaux marins : cétacés, reptiles, poissons, cirrhipèdes, mollusques, etc., ils ont nécessairement puisé leur arsenic, d'une manière directe ou indirecte, dans les eaux de l'Océan, c'est-à-dire dans un milieu dont la composition chimique ne doit subir, à cause de sa masse formidable, que des modifications insensibles à travers les siècles.

L'existence de l'arsenic, établie sans exception dans tous les organes et chez tous les animaux examinés, depuis les spongiaires jusqu'aux vertébrés supérieurs, apparaît dès lors comme tout à fait générale, indépendante à la fois des temps et des lieux, des espèces et des tissus.

On est donc fondé à croire, en se plaçant au point de vue physiologique, au rôle essentiel de l'arsenic chez les animaux et les plantes, et à poursuivre l'étude de toutes les conséquences qui peuvent se tirer de cette importante proposition ; on peut dire, en restant sur le terrain des faits démontrés, que l'arsenic est un élément de la cellule vivante aussi fréquent que le carbone, l'azote, le soufre et le phosphore, et admettre comme résolu, au point de vue chimique, le problème de l'arsenic normal de l'organisme.

([1]) *Ann. Inst. Past.*, t. XVI, 1902, p. 553-561.

SUR UNE CONSTANTE PHYSIQUE RELATIVE AUX CORPS DISSOUS;

PAR M. ALBERT COLSON.

M. Berthelot a établi par l'étude des chaleurs spécifiques que l'effet thermique produit par la dissolution à température constante d'une molécule solide dans une masse d'eau fixe est assez rapidement variable pour changer parfois de signe dans un faible intervalle de température [1]. De sorte que, si l'on porte la température en abscisse et la chaleur dégagée en ordonnée, ce résultat est figuré par une ligne telle que AB qui coupe l'axe des abscisses Ot au point correspondant à la température où la chaleur dégagée s'annule.

Pour chaque dissolution du corps solide envisagé, il existe une température particulière, caractéristique, à laquelle la chaleur de dissolution s'annule.

Il y a plus, si l'on dissout le même poids d'un solide dans deux masses différentes d'un même solvant, et si l'on construit la courbe CD qui représente la relation $L = f(t)$ entre la chaleur de dissolution L et la température t à laquelle on opère, on constate que la courbe CD coupe son analogue AB en un point M où la chaleur de dilution est nulle; car à une température quelconque, figurée par le point O par exemple, la chaleur de dilution est représentée par l'accroissement AC de la chaleur de dissolution. Ce résultat a été également énoncé par M. Berthelot.

A première vue, les courbes de dissolution AB, CD, etc., se coupent deux à deux en des points multiples. Pour certains corps, ce n'est qu'une apparence : d'après mes expériences, il arrive que ces courbes se coupent en un point fixe dont l'existence peut à la rigueur se démontrer quand le corps dissous n'est pas un électrolyte, et quand on

(1) BERTHELOT, *Mécanique chimique* et *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 804.

admet que le changement de signe de la chaleur de dilution indiqué par l'intersection des courbes AB et CD est le propre des corps dissous. Car alors, pour ces corps dissous dont l'état est, d'après M. Van t'Hoff, assimilable à l'état gazeux, la dilution serait comparable à la détente. En



particulier, l'effet thermique correspondant à la dilution s'accentuerait par un accroissement de la dilution ; et dans ce cas la courbe relative à une solution d'un taux intermédiaire serait constamment comprise entre les courbes AB et CD qui représentent la variation des chaleurs de dissolution pour deux solutions, l'une forte, l'autre faible, du même corps dans un même liquide. Elle passerait donc par le point M. En d'autres termes, à la température correspondant au point M, la chaleur de dilution changerait de signe pour toutes les solutions d'un corps non électrolyte dans un liquide donné.

Ce résultat exige simplement que la chaleur de dilution varie d'une façon continue avec le taux de la dilution à une température constante quelconque. En sorte qu'il est applicable à un corps quelconque, fût-il un électrolyte, pourvu que cette condition soit satisfaite.

Effectivement, c'est sur des dissolutions de chlorures et d'azotates alcalins que j'ai constaté expérimentalement l'existence d'une température fixe à laquelle les chaleurs de dilution changent de signe.

Pour le sel marin j'ai employé deux méthodes.

Première méthode. — Dans la première méthode, je déterminais directement la chaleur dégagée par la dissolution, à diverses températures, de $37^{g},5$ de sel dans 500^{cm^3} d'eau. En rapportant les nombres trouvés à 1^{g} de sel,

j'obtenais divers points de la courbe AB et je construisais cette courbe. J'opérais de la même façon en dissolvant $12^g,5$ de NaCl dans 500^{cm^3} d'eau, ce qui me donnait la courbe CD. Le point d'intersection M des deux courbes correspond à 52° environ. Voici les coordonnées de ces courbes; chacune d'elles est la moyenne de plusieurs expériences concordantes :

	Solution	
Températures.	à 25 pour 1000.	à 75 pour 1000.
o	Cal	Cal
17,5	−21	−17,7
28,6	−15,8	−13,9
36,5	−12,5	−11,4
101	+10	+ 6,7

Pour obtenir les chaleurs de dissolution au voisinage de 100° je me servais d'un calorimètre en verre recouvert de couches isolantes d'amiante et de coton. Dans ce calorimètre complètement clos plongeait un thermomètre en $\frac{1}{50}$ de degré et un tube à soupape dans lequel le sel était enfermé. Je chauffais l'ensemble au bain de sable, en secouant, de façon que le sel et l'eau se missent en équilibre de température; puis je transportais l'appareil dans une étuve maintenue à 100°. Lorsque la température devenait fixe, j'ouvrais la soupape, en secouant toujours, et j'observais le thermomètre.

Cette méthode est défectueuse parce que la dissolution du sel n'est pas instantanée et nécessite des corrections qui atteignent jusque 50 pour 100 de la variation observée.

Deuxième méthode. — L'appareil est un calorimètre Berthelot dont le vase calorimétrique en platine contient une ampoule renfermant la dissolution saline, un agitateur et un thermomètre traversant à frottement dur le couvercle du vase de cuivre qui protège le vase en platine contre le rayonnement. La double enceinte dans laquelle se trouve l'ensemble de ces deux vases est maintenue à température constante par un liquide bouillant, de l'eau par exemple, sans cesse traversée par sa vapeur; cette double enceinte est couverte d'épaisses flanelles préalablement chauffées à

travers lesquelles passent le thermomètre et les accessoires.

On agite sans cesse l'eau du calorimètre, et, quand au bout de 25 à 30 minutes l'équilibre de température est atteint, on brise l'ampoule. Si la rupture est nette, le mélange de la dissolution saline avec l'eau du calorimètre est presque immédiat, de sorte que les corrections sont très petites par rapport à l'échauffement constaté, ainsi que le montrent les tableaux ci-dessous. Le calorimètre renfermait 400$^{cm^3}$ d'eau, l'ampoule 100$^{cm^3}$ d'une dissolution saline déterminée, et l'on commençait les lectures quand la température à l'intérieur de l'ampoule, initialement supérieure à celle du calorimètre, ne différait plus sensiblement de la température de l'eau sans cesse agitée.

Temps.	Chlorure de potassium. Thermomètre.	Sulfate sodique 23 pour 100. Lectures thermom.	Sulfate sodique. Lectures thermom.
min.	o	o	o
0	56,33	46,12	90,41
4	32	12	40
»	»	»	»
5	32	12	40
	Rupture.	Rupture.	Rupture.
»	25	095	51
6	25	09	49
»	»	»	47
7	25	08	45
»	»	»	43
8	26	075	»
»	26	»	»
Admis	−0,07	−0,02	+ 0,12

	Sulfate de potasse.			Chlorure de sodium saturé.
	o	o	o	o
0	57,07	54,43	90,84	53,52
1	06	44	85	51
2	05	45	86	50
3	04	46	86	485
	Rupture.	Rupture.	Rupture.	Rupture.
4	055	47	93	50
5	055	47	92	49
6	05	475	91	48
7	05	»	90	47
8	»	48	»	45
Admis	+0,02	+0,005	+0,8	+0,025

Appliquons ces déterminations à une dissolution de chlorure de sodium saturée (310^g par litre). Portons en abscisses les températures, et en ordonnées les refroidissements A produits par la dilution de 100$^{cm^3}$ de la solution saturée dans 400$^{cm^3}$ d'eau distillée. Au point où la courbe $A = f(t)$ coupe l'axe des abscisses, $A = 0$; c'est-à-dire que, la chaleur de dilution devenant nulle, ce point marque la température cherchée où cette quantité change de signe. Dans le cas du chlorure de sodium, la valeur trouvée, en partant des déterminations expérimentales ci-dessous consignées, est voisine de 52° (Tableau I). Or,

TABLEAU I (1).

NaCl.		KCl.		AzO^3K.	
T.	A.	T.	A.	T.	A.
°	°	°	°	°	°
15......	—0,715	13,4....	—0,465	41,5....	—0,39
36,7....	—0,25	29......	—0,31	49,3....	—0,35
43,8....	—0,15	40,3....	—0,21	57,2....	—0,31
46,6....	—0,085	41,5....	—0,20		
53,5....	+0,02	46,3....	—0,145	88......	—0,16
54,2....	+0,03	56,3....	—0,07	92......	—0,145
		92,8....	+0,18		

ce nombre est exactement celui qu'avait donné notre première méthode, appliquée à des dissolutions 10 fois plus faibles. Il est vrai que la précision de la première méthode n'est pas grande; de sorte que la concordance des deux résultats pourrait résulter d'une coïncidence fortuite. Mais en diluant dans 400$^{cm^3}$ d'eau des dissolutions de sel à 100^g par litre, j'ai constaté plusieurs fois une absorption de chaleur manifeste vers 44°, et un dégagement de chaleur, faible mais certain, à 56°; le changement de signe est donc compris entre ces deux températures et ne diffère vraisemblablement pas beaucoup de 52°.

(1) Pour obtenir la quantité de calories dégagées par la dilution, il suffit de multiplier les valeurs de A par 507, valeur en eau des liquides et du calorimètre. Par exemple, à 43°,8, la dilution dans 400$^{cm^3}$ d'eau de 100$^{cm^3}$ d'une solution de sel marin à 310^g par litre dégage — $0,15 \times 507$ calories-gramme.

Envisageons encore le cas du nitrate de soude. En diluant dans 400^{cm^3} d'eau 100^{cm^3} d'une dissolution concentrée (800^g de sel + 1^l d'eau), la courbe $A = f(t)$, d'après les déterminations expérimentales indiquées dans le Tableau II ci-dessous, coupe l'axe des abscisses à une température correspondant à 116°. Or, c'est très sensiblement à cette température 116° que s'annule la chaleur de dilution d'une solution de nitrate sodique trois fois plus dilué (Tableau II).

TABLEAU II.

AzO^3Na concentré.		AzO^3Na étendu.	
°	°	°	°
14,4	−2,33	15,5	−0,71
18	−2,22	29	−0,55
29,3	−1,94	41,5	−0,46
42	−1,62		
89,7	−0,63	93	−0,14
91,7	−0,59		
91,3	−0,58		

Il existe donc des corps dont la chaleur de dilution s'annule à une température fixe, ou à peu près fixe, propre à chacun d'eux, quand on étend les dissolutions à divers taux. L'existence de cette nouvelle constante permet de prolonger les investigations dans le domaine des dissolutions.

Remarquons en effet que, si la dilution n'a pas d'action sur les solutions d'un corps, c'est qu'une addition de solvant n'exerce pas une action chimique notable sur le corps dissous. En d'autres termes, le corps dissous n'est pas dissocié, ou bien le taux de la dissociation est indépendant du degré de dilution. On se trouve dans le cas d'un gaz qui passe du volume V au volume V_1 sans produire de travail extérieur : il n'y a pas de variation de température; c'est la loi de Joule, mais elle sous-entend que la composition du gaz reste fixe.

Réciproquement, s'il n'existe pas de point mort de dilution, c'est que le solvant réagit sur le corps dissous, à toute température. L'expérience permet en effet de prouver que, si deux corps capables de réagir l'un sur l'autre

existent dans une même dissolution, le point mort de dilution varie avec la proportion des corps en présence. Dissolvons 210^g de sel marin dans 1^l d'une solution renfermant 1^{mol} de soude caustique (40^g NaOH) par litre, et diluons 100^{cm^3} de cette dissolution dans 400^{cm^3} d'une solution de soude au même titre, c'est-à-dire 1^{mol} par litre. Nous observerons uniquement l'effet de la dilution du sel marin dans la soude étendue. De même en sera-t-il, si nous dissolvons 210^g de sel dans 1^l d'une solution de soude caustique à 2^{mol} par litre, et si nous diluons 100^{cm^3} de ce mélange dans 400^{cm^3} de soude à 2^{mol}.

Soude à 1^{mol} par litre.		Soude à 2^{mol} par litre.	
T.	A.	T.	A.
°	°	°	°
37,5	—0,09	37,6	—0,025
40,8	—0,08	45,5.. Echauff. faible, douteux.	
45,7	—0,06	53,5	+0,04
51	—0,03		

Dans les deux solutions, nous avons une égale quantité de sel NaCl, mais la dissociation de ce chlorure n'est pas la même parce que la tension de l'un des produits de la dissociation (NaOH ou l'ion Na), varie du simple au double quand on passe du premier cas au second, et nous constatons que le point mort de dilution se trouve vers 58° dans le premier cas, et vers 45° dans le deuxième cas. Nous concluons que, dans une solution de deux corps susceptibles de réagir l'un sur l'autre, le point mort de dilution est fonction des proportions relatives des deux corps dissous.

Les lois de la cryoscopie, de la tonométrie, de l'osmose portent à considérer la dissolution d'un corps comme un état particulier, homogène et indépendant des hydrates déposés par la solution. Cependant, les divers hydrates d'un même corps ont une solubilité propre, qui paraît dénoter l'influence du composé initial sur la dissolution. La considération des points morts de dilution n'est pas *contraire* à cette dernière façon de voir, car une solution

de sulfate sodique se comporte, non comme une dissolution de sel marin ou de nitrate, mais comme un mélange de sel et de soude caustique : elle n'est donc pas assimilable à la solution d'un sel unique, anhydre ou à hydrate instable. Cette différence s'explique, soit par une déshydratation plus ou moins complète du sulfate décahydraté dissous, soit par une dissociation du sel lui-même en sulfate acide, soude libre, etc., soit encore par la somme de ces actions. Il semble bien, en tout cas, qu'un sel dont les hydrates sont bien définis et stables se comporte en solution autrement qu'un sel anhydre ou dont les hydrates sont instables à la température ordinaire; mais, peut-être aussi, la polybasicité de l'acide sulfurique intervient-elle.

Cinq solutions différentes de sulfate sodique dans l'eau ont donné les résultats suivants :

	$SO^4Na^2, 10H^2O$.	Eau.	Point mort de dilution.
	g	g	°
Solution B.............	200	100	$t_0 = 59,5$
Solution B_1............	200	300	59,5
Solution B_2............	200	500	57
Solution S..............	200	700	52
Solution S_1.............	200	750	52-53

Les points morts t_0 ont été déterminés en diluant brusquement, à température constante t, 100^{cm^3} de l'une des solutions, dans 400^{cm^3} d'eau; en observant le refroidissement A et en construisant la courbe $A = f(t)$, afin de connaître la valeur t_0 qui annule A. Voici les déterminations expérimentales qui ont servi à trouver les valeurs de t_0 ci-dessus consignées :

Solution B.		Solution B_2.		Solution S.		Solution S_1.	
t.	A.	t.	A.	t.	A.	t.	A.
°	°	°	°	°	°	°	°
,6....	−1,28	12,3..	−0,27	12,9..	−0,18	12....	−0,14
9......	−1,03	18,1..	−0,25	17,1..	−0,16	16....	−0,125
	−1,04	24....	−0,20	29,3..	−0,10	40,7..	−0,035
9,2....	−0,80	44,2..	−0,07	39....	−0,05	44....	−0,025
4,7....	−0,57	44,4..	−0,065	45....	−0,025	46....	−0,02
9,3....	−0,46	53....	−0,03	56....	+0,02	54....	0
4,6....	−0,31	62,5..	+0,03	57,2..	+0,02	56,8..	+0,0175
0......	−0,20	89....	+0,12				
6-56,7.	−0,07						

Cas des bisulfates; applications. — Il résulte de ce qui précède que, si des solutions à divers taux d'un même corps n'ont pas sensiblement le même point mort de dilution, c'est que la composition chimique des diverses solutions ne reste pas comparable; c'est que, en d'autres termes, la composition chimique du corps dissous change avec la proportion d'eau. Les bisulfates alcalins, et particulièrement SO^4KH anhydre, donnent un nouvel appui à cette affirmation.

Considérons deux solutions de bisulfate de potasse, l'une formée par addition de 1 partie de sel SO^4KH dans 4 parties d'eau, l'autre par le mélange de 1^l de cette première solution avec 1^l d'eau. Puis diluons 100^{cm^3} de chacune de ces solutions dans 400^{cm^3} d'eau. Nous trouvons :

Bisulfate SO^4KH.

Solution concentrée.		Solution étendue.	
Température t.	Abaissement A.	Température t.	Abaissement A.
8°,30	—0°,03	6°,90	+0°,0225
18,60	+0,03	9,30	+0,03
21,80	+0,06	15	+0,048
35,5	+0,10	19,8	+0,06
40	+0,12	22,7	+0,065

Ces Tableaux montrent que le point mort de dilution est aux environs de + 14° pour la solution forte et de — 2° pour la solution faible. Cette différence dénote, à notre avis, une altération du sel par le dissolvant. Effectivement, j'ai constaté qu'un refroidissement lent, agissant sur ces dissolutions de bisulfate de potasse, provoque un dépôt de sulfate neutre d'autant plus abondant que la température est plus basse; en un mot, tout se passe comme si l'on était en présence d'une dissolution de sulfate neutre SO^4K^2 dans l'acide sulfurique étendu. Voici des chiffres : *Refroidissons* lentement 100^{cm^3} d'une dissolution aqueuse

de bisulfate SO^4KH renfermant 28g de sel dans 100cm³ du liquide final.

A $+ 8°,5$ il se dépose 0g,075 de sulfate neutre SO^4K^2
A 0 » 2g,34 »
A -3 le dépôt de sulfate neutre augmente.

En portant brusquement à basse température ($-7°$ à $-9°$) une dissolution de bisulfate deux fois plus étendue à 140g par litre, on constate des phénomènes cryoscopiques, c'est-à-dire que le dépôt est surtout constitué par de la glace.

Ajoutons que la dissolution de sulfate neutre dans l'acide sulfurique ($SO^4Na^2 + SO^4H^2$) donne par dilution les mêmes résultats que la solution de sulfate acide obtenue directement.

On constate les mêmes faits sur le sulfate acide de sodium SO^4NaH. En effet, dissolvons 142g (SO^4Na^2) de sulfate neutre dans 1l d'acide sulfurique binormal [contenant par litre 98g (SO^4H^2) d'acide], puis formons une autre solution par mélange de 1l du liquide précédent avec un égal volume d'eau; enfin diluons 100cm³ de chacune de ces solutions dans 400cm³ d'eau, la solution et l'eau étant à la même température t. Nous constatons :

Bisulfate SO^4NaH.

Solution concentrée.		Solution étendue.	
Température t.	Abaissement A.	Température t.	Abaissement A.
°	°	°	°
9.........	$-0,08$	6..........	$-0,01$
11,4.......	$-0,04$	6,4........	$-0,01$
15.........	$-0,005$	12,2........	$+0,025$
22.........	$+0,0625$	18,7........	$+0,06$
33.........	$+0,15$	»	»

Ces nombres ne varient pas, que la dissolution soit fraîche ou qu'elle date de quinze mois. Ils montrent que le point mort de dilution est environ 16°,5 pour la solution concentrée de bisulfate sodique, tandis qu'il se rap-

proche de 8° pour la solution étendue. Nous devons donc conclure que la dissolution de bisulfate sodique renferme plusieurs corps en dissolution. Et, de fait, ces solutions soumises à un froid prolongé déposent du sulfate décahydraté $SO^4Na^2, 10H^2O$. Vers 0°, 100^{cm^3} de la solution concentrée abandonnent 8^g de ce sulfate neutre; à —3°, le dépôt atteint 12^g. Si le refroidissement est brusque, le sulfate neutre reste en sursaturation que l'on fait cesser par les procédés habituels.

Ces résultats paraissent démontrer l'existence des sulfates neutres au sein des dissolutions des sulfates acides; car si l'on assimile un corps dissous à une vapeur, un sel dissocié par dissolution devient assimilable à une vapeur anomale telle que AzH^4Cl ou PCl^5. Or la théorie de Gibbs prouve que l'anomalie de ces vapeurs est due à la dissociation du corps, de sorte que si l'on refroidit la vapeur de AzH^4Cl jusqu'à dépôt partiel de ce sel, la vapeur restante est saturée de chlorhydrate d'ammoniaque non décomposé. Comparativement, si la dissolution d'un bisulfate est une masse homogène dissociée, qui par refroidissement dépose un sel, SO^4K^2, par exemple, c'est que ce sel existe dans la solution sous une pression osmotique comparable à la tension du chlorhydrate d'ammoniaque dans sa vapeur dissociée, c'est-à-dire à l'état saturé.

Il est même très probable que les dissolutions froides et étendues de bisulfates alcalins sont presque totalement dissociées suivant l'équation

$$2SO^4NaH = SO^4Na^2 + SO^4H^2.$$

Cela résulte de ce que la dilution apparente d'un bisulfate se compose de la somme algébrique, de la dilution du sulfate neutre et de celle de l'acide sulfurique, de sorte qu'il est possible de calculer assez approximativement la valeur de la dilution d'un bisulfate, connaissant la dilution du sulfate et celle de l'acide sulfurique constituants, à la *même température*.

J'ai constaté que la dilution dans 400^{cm^3} d'eau de 100^{cm^3} d'acide sulfurique binormal (à $98^g = SO^4H^2$ par litre) était indépendante de la température :

Trouvé..... $+0^\circ,10$ à 9°; $+0^\circ,10$ à 13°; $0^\circ,11$ à 35°.

D'autre part, j'ai constaté par expériences directes qu'en diluant dans 400^{cm^3} d'eau à $9^\circ,8$ et à $8^\circ,95$, 100^{cm^3} d'une solution faite en ajoutant 71^g de sulfate neutre SO^4Na^2 dans 1^l d'eau, on provoque un abaissement de température de $0^\circ,09$: La somme $+0,10 - 0,09 = 0,01$ mesure l'abaissement produit par la dilution dans 400^{cm^3} d'eau d'une solution de 71^g de sulfate anhydre SO^4Na^2 dans 1^l d'acide sulfurique binormal, s'il n'y a pas eu de réaction. Or la dilution d'une telle solution accuse en effet une élévation de température de $0^\circ,03$ à $t = +9^\circ$, d'après le Tableau suivant :

$71^g Na^2SO^4 + 1^l SO^4H^2$ *binormal*.		Sulf. de potass. SO^4K^2, 1 partie; eau, 8 parties.	
t.	A.	*t*.	A.
18°,4.........	+0°,08	41°...............	−0°,025
15,1.........	+0,06	51...............	0
6...........	+0,015	57...............	+0,015
5,9.........	+0,015 faible	89,4.............	+0,00

Dans des conditions identiques, la dilution d'un liquide formé par l'introduction de 71^g de sulfate SO^4Na^2 dans 1^l d'acide sulfurique normal (à 49^g par litre) doit produire une élévation de température moindre que $+0^\circ,03$, puisqu'il contient moins d'acide libre (et que la dilution de l'acide réchauffe la masse). L'échauffement est en effet à peu près nul vers 9°, d'après le Tableau des dilutions du bisulfate SO^4NaH.

La comparaison des sulfates de potassium, neutre et acide, conduit à une conclusion analogue qui est d'ailleurs conforme aux résultats obtenus par la thermochimie et signalés par M. Berthelot.

Application. — Ces expériences montrent qu'il est possible d'extraire par simple action de l'eau l'alcali des bisulfates sous forme de sulfate neutre, et d'enrichir la solution en acide sulfurique. Cet acide régénéré est sans doute souillé de sels sodiques, mais cela n'empèche pas certains usages de la solution acide, par exemple son emploi dans la transformation des phosphates naturels en superphosphates, dans le déplacement de certains acides, etc.

CONCLUSIONS.

M. Berthelot ayant établi que la chaleur de dilution d'une dissolution donnée varie avec la température à laquelle on opère et qu'elle change de signe à une température que j'appelle *point mort* de dilution, je me suis demandé si, dans certains cas, cette température fixe, ce point mort, n'est pas indépendant du taux de la dissolution. J'ai été conduit à penser qu'il en est ainsi toutes les fois que le corps dissous n'est pas dissocié par le solvant ou toutes les fois que le taux de la dissociation est indépendant de la dilution; car, si l'on fait varier le taux de la dissociation d'un sel dissous, le point mort varie avec ce taux, comme je l'ai montré en diluant des solutions alcalines de sel marin dans une solution aqueuse de même alcalinité.

De là résulte qu'inversement, si le point mort varie avec le taux des dissolutions d'un sel donné, c'est que le sel est inégalement altéré par l'eau. C'est ainsi qu'en déterminant les points morts des solutions de bisulfates alcalins avec une exactitude relative due au contrôle fourni par une suite d'expériences continues, j'ai pu mettre en évidence la décomposition de ces sels en sulfate neutre et acide libre, et j'ai pu prouver par cette méthode, qu'à froid, la décomposition est à peu près totale dans les dissolutions étendues, comme la thermochimie le faisait prévoir.

APPAREILS POUR LIQUÉFIER L'AIR ET L'HYDROGÈNE;

PAR M. K. OLSZEWSKI.

(Extrait du *Bulletin international de l'Académie des Sciences de Cracovie* : Séance du 1er décembre 1902.)

Deux appareils à liquéfier l'air ont été utilisés en ces derniers temps dans les laboratoires scientifiques, l'appareil de Linde et celui de Hampson. D'après mes expériences, effectuées avec ces deux appareils, le dernier convient mieux aux travaux de laboratoire. L'appareil de Linde, de construction difficile et compliquée, fonctionne lentement et présente de telles difficultés dans son emploi que maints laboratoires qui le possèdent ne l'utilisent pas du tout ou seulement très rarement. La détente en deux temps, l'obstruction des soupapes par de l'acide carbonique solide, ainsi que le refroidissement préalable de l'air par un mélange de glace et de chlorure de calcium rendent pénible l'utilisation de cet appareil au laboratoire.

L'appareil de Hampson, par contre, se signale par une construction simple et facile. La détente unique, l'absence d'un moyen de réfrigération en dehors de l'eau servant à refroidir le compresseur, la circulation de l'air complètement privé d'acide carbonique, enfin un fonctionnement assuré et particulièrement rapide : tels sont les avantages de l'appareil Hampson (1).

D'après mes essais, la liquéfaction commence 10 minutes environ après la première détente et la quantité d'air liquéfié s'élève à 1^l par heure en employant 6 chevaux de force. Dans l'appareil de Linde (petit modèle) il faut 2 ou 3 heures dans les circonstances les plus favorables

---

(1) Cet appareil est décrit en anglais par M. Travers (*The experimental study of gases;* London, 1901, p. 190).

avant que la liquéfaction ne commence; on peut obtenir au moyen de la machine Hampson 2^1 à 3^1 d'air liquéfié avant d'en recueillir une goutte dans un appareil Linde.

D'après ce qui précède il résulte que, pour obtenir 2^1 à 3^1 d'air liquide par jour pour des expériences, il vaut mieux se servir d'un liquéfacteur de Hampson. Les deux appareils que j'ai construits pour liquéfier l'air et que je décris ci-dessous sont des modifications de la machine Hampson particulièrement utilisables dans les cas spéciaux suivants : le premier de ces appareils, quand on désire obtenir une quantité d'air liquide double de celle fournie par un appareil Hampson, utilisant le même compresseur, employant la même force et fonctionnant pendant le même temps; le second très petit et de construction très simple quand l'on veut montrer la liquéfaction pendant un cours ou une leçon.

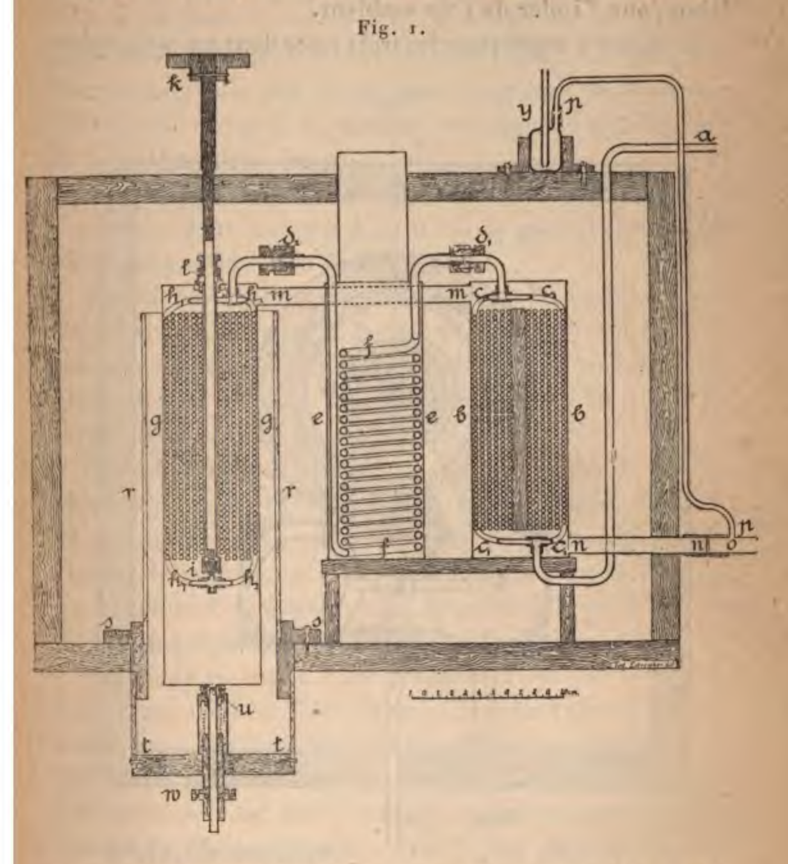
Appareil pour produire de grandes quantités d'air liquide. — L'appareil représenté dans la figure 1 se compose de trois parties : deux régénérateurs Hampson, *gg* et *bb* qui sont placés dans un vase de tôle approprié, et d'un réfrigérant *ee* qui sert à recevoir le mélange refroidisseur.

L'air arrive du compresseur après avoir traversé un purificateur à haute pression rempli d'hydrate de potasse, dans le régénérateur *bb* par le tube *a*. Le régénérateur *bb* est formé de deux tubes de cuivre c_1, c_2 enroulés parallèlement sur une âme cylindrique en bois et forme les spires *bb*. Les extrémités supérieures des tubes communiquent par d_1 avec le serpentin *ff* qui se trouve placé dans le vase de tôle *ee*. Ce récipient contient un mélange d'éther et d'acide carbonique solide. L'air sortant du réfrigérant par le tube d_2 pénètre dans le deuxième régénérateur, constitué de même par deux tubes de cuivre h_1, h_2 enroulés autour d'un tube de maillechort. Les extrémités inférieures de ces tubes h_1, h_2 sont reliées avec la soupape *i* par laquelle l'air pénètre

dans l'enveloppe de tôle qui entoure le régénérateur *gg*.

Quand un manomètre indique que l'air atteint dans l'appareil une pression de 200^{atm}, on détend en ouvrant la soupape *i* au moyen du volant en bois *k*. L'air refroidi

Fig. 1.

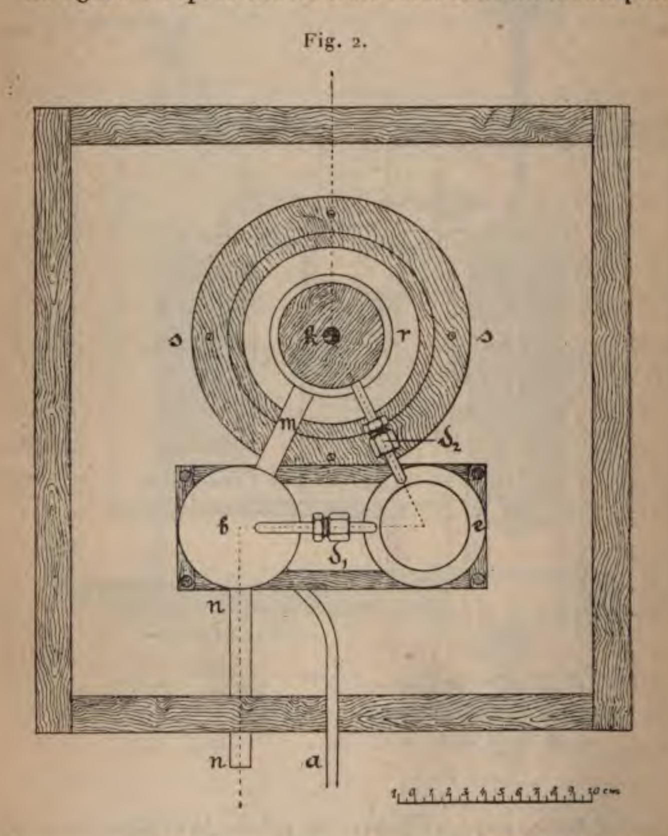


par la détente se répand entre les spires du régénérateur *gg* et pénètre par le tube *mm* dans le régénérateur *bb* pour traverser ensuite un purificateur à basse pression rempli de chaux éteinte et retourner finalement au compresseur. Un manomètre à glycérine *y*, communiquant par le tube *pp* avec le tube *nn*, permet de régler la détente. 5 minutes après

la première détente l'air commence à se liquéfier et peut être recueilli après 5 autres minutes quand on ouvre la soupape *u* au moyen de la poignée *w*. L'appareil entier est placé dans une caisse de bois et l'intervalle rempli de laine pour l'isoler de l'air ambiant.

La figure 1 représente les trois vases dans un même plan

Fig. 2.



pour permettre de mieux suivre la circulation de l'air dans l'appareil, mais en réalité ces trois parties sont disposées comme le montre la figure 2 en projection horizontale.

On peut aussi employer l'appareil sans se servir du mélange refrigérant d'éther et d'acide carbonique.

Dans ce cas les résultats qu'il fournit ne sont pas plus mauvais que ceux donnés par le liquéfacteur ordinaire de Hampson. Mais par l'emploi d'un mélange refrigérant on double la production. Avec l'acide carbonique solide et l'éther on peut se servir d'un compresseur semblable à celui du liquéfacteur le plus petit de Linde. Ce compresseur ne pourrait pas servir pour l'appareil de Hampson ordinaire à cause de sa construction spéciale appropriée à la détente en deux temps.

Appareil de cours pour démonstration. — L'appareil représenté dans la figure 3 est si simple que sa construction peut être expliquée en peu de mots.

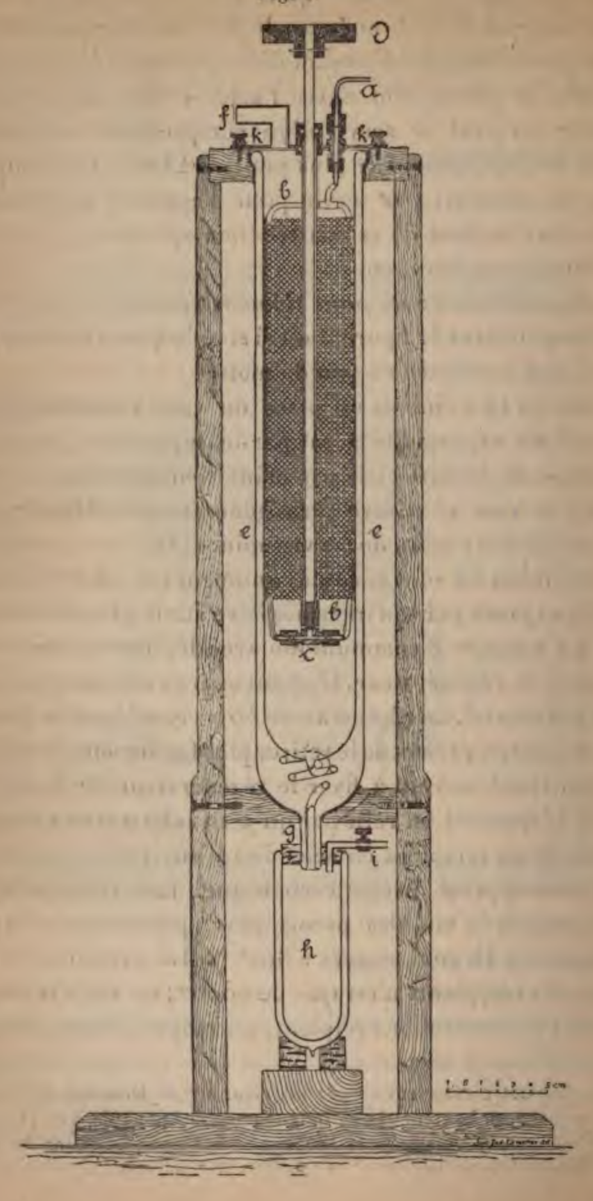
Sur un bâti en bois est placé un vase à doubles parois vide d'air *ee*, argenté à sa partie supérieure jusqu'à la soupape de détente *c*; la partie inférieure est transparente. Dans ce vase se trouve un régénérateur de Hampson *bb* formé de deux tubes de cuivre mince (¹).

Ces tubes *bb* sont enroulés autour d'un tube de maillechort et posés par son intermédiaire sur la plaque de laiton *kk*. La soupape *c* communique avec les extrémitées inférieures du régénérateur. On peut manœuvrer cette soupape par le volant *d*. Le régénérateur *bb* est enveloppé de flanelle mince, ce qui permet de le retirer plus facilement du vase *ee*.

Les vis *kk* servent à fixer le régénérateur sur le bâti de bois. L'appareil est relié par un petit tube *a* avec un manomètre et un récipient en acier de 13^l environ, contenant de l'air sec et privé d'acide carbonique. Les récipients que j'ai employés ont des parois plus épaisses que ceux du commerce, ils sont essayés à 300^{atm}. La pression de l'air dans ces récipients n'est que de 200^{atm}; on règle la détente après l'ouverture du récipient, au moyen d'une manette,

(¹) Diamètre extérieur $2^{mm},5$; intérieur $1^{mm},6$. Diamètre de l'enroulement 50^{mm}, sa hauteur 240^{mm}, longueur de chaque tube 22^m. (Le poids du régénérateur y compris la soupape et la plaque du laiton *kk* est de 1600^g.)

Fig. 3.



de façon que la pression dans le récipient s'abaisse en 5 minutes de 200 à 90^{atm}. L'air détendu se répand par la soupape entre les spires du régénérateur, et va dans l'atmosphère par le tube *f*. Par l'emploi d'un seul récipient d'acier, en opérant comme il vient d'être dit, on peut obtenir 10^{cm^3} à 20^{cm^3} d'air liquide en 5 minutes; mais en employant deux récipients on peut, 10 minutes après le commencement de la détente, avoir environ 100^{cm^3} d'air liquéfié. Il n'y a pas d'avantage à abaisser la détente au-dessous de 90^{atm}.

L'air liquéfié se rassemble dans la partie inférieure du vase *ee*. On le versera dans un autre vase à double parois *h* en ouvrant le robinet *i* et l'on pourra ensuite le retirer du bouchon de liège *g* pour l'utiliser.

Appareils pour liquéfier l'hydrogène. — Deux savants anglais ont construit des appareils propres à la liquéfaction de grandes quantités d'hydrogène et donnant des résultats satisfaisants : Dewar en 1898 et Travers en 1901. Ce dernier a décrit son appareil avec détails (¹). Si je présente malgré cela un nouvel appareil au monde scientifique, c'est que j'ai réussi, après de longs essais, à simplifier considérablement l'appareil, et parce que j'espère que la liquéfaction de l'hydrogène ne sera plus considérée comme un événement à noter dans la chronique d'un laboratoire, mais comme une expérience peu pénible, qu'on peut renouveler journellement.

Dans mon travail *Détermination de la température d'inversion du phénomène de Kelvin pour l'hydrogène* (²), j'ai montré que l'hydrogène pendant une détente non réversible commençait à se refroidir, s'il était main-

(¹) *Phil. Mag.*, 6ᵉ série, t. I, 1901, p. 411.

(²) *Rozpr. Akad., W. M.-P.*, t. XLI, 1901, p. 473. — *Drude's Ann.*, t. VII, 1902, p. 818. — *Phil. Mag.*, 6ᵉ série, t. III, 1902, p. 535. — *Bull. intern. Acad., Cracovie*, 1901, p. 453.

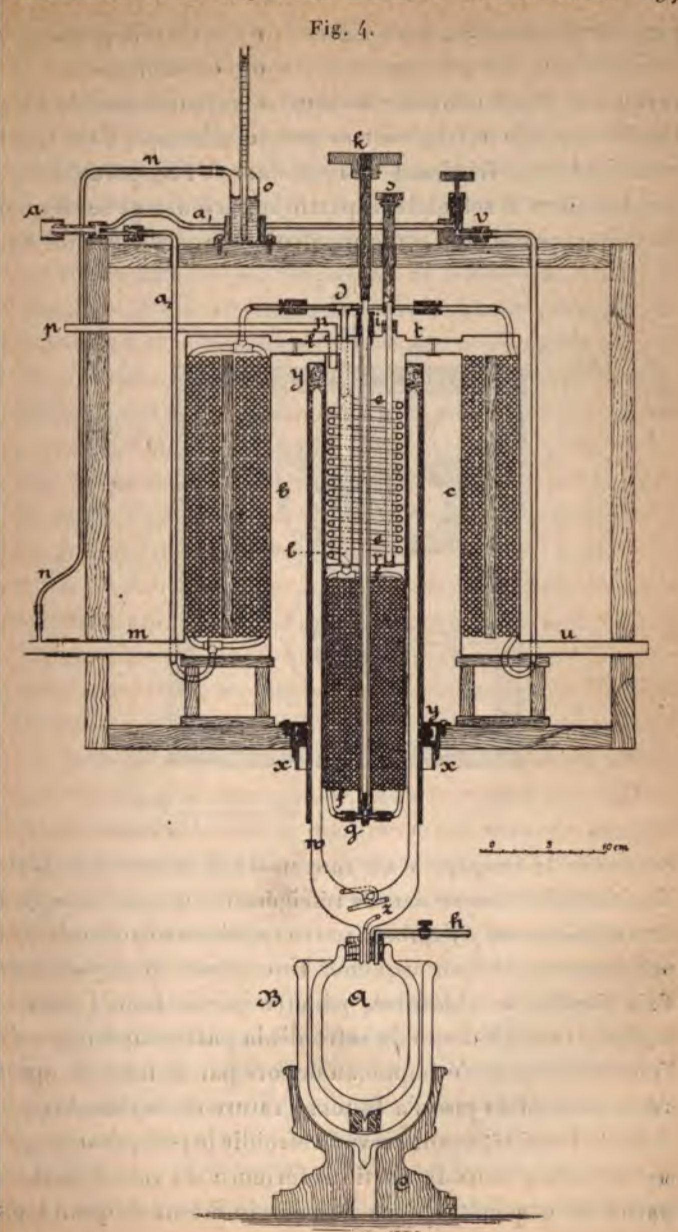
tenu au-dessous de $-80^\circ,5$ et que ce refroidissement effectué à la température de l'air bouillant, environ -190°, était alors considérable. J'ai pensé que, pour obtenir la liquéfaction de l'hydrogène au moyen d'une détente non réversible, il n'est pas nécessaire d'employer une température de -200° ou -205°, température obtenue par Dewar et Travers dans leurs essais par l'abaissement de la tension de vapeur de l'air liquide.

Dans mes recherches, j'utilise pour refroidir l'hydrogène, l'air liquide bouillant à la pression ordinaire. L'emploi d'une pompe à air, pendant l'expérience, devient inutile. Cela simplifie beaucoup et l'appareil et le procédé de liquéfaction. De plus, l'exclusion de l'emploi d'un réfrigérant à acide carbonique solide et éther simplifie aussi l'appareil. Enfin, l'abaissement très important de la quantité de l'air liquéfié consommé rend beaucoup plus facile et plus économique le fonctionnement.

Pendant que l'appareil de Travers consomme 8^l d'air liquide pour obtenir 200^{cm^3} à 300^{cm^3} d'hydrogène liquéfié, l'appareil décrit ci-dessus ne demande que 3^l d'air fournis en 3 ou 4 heures par l'appareil de Hampson.

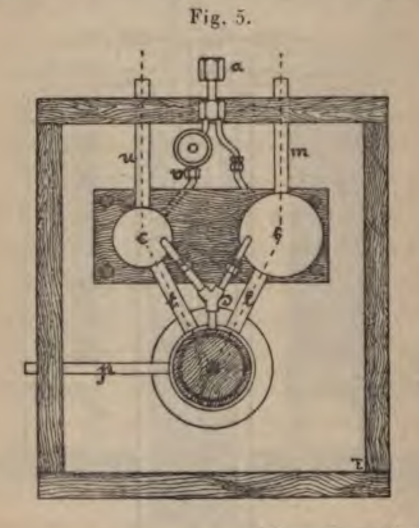
Cette économie dans la dépense d'air liquide est due à l'emploi de deux régénérateurs de Hampson dont l'un sert à la récupération complète du froid de l'air liquide (*sit venia verbo*) et l'autre à utiliser le froid de l'hydrogène détendu mais non encore liquéfié. L'appareil représenté par les figures 4 et 5 se compose de trois parties : d'un liquéfacteur *yy* particulier et des deux récupérateurs mentionnés *b* et *c*. Le liquéfacteur est formé lui-même de parties reliées entre elles, d'un régénérateur *ff* et d'un réfrigérant *ee*. Un tube de tôle sert à consolider le liquéfacteur et à le relier au fond de la caisse de bois dans laquelle tout l'appareil est contenu; l'intervalle entre les parois de cette caisse étant rempli de laine pour l'isolement. Pour assurer l'étanchéité autour du vase à doubles

Fig. 4.



parois *w* qui contient le régénérateur *ff* et le réfrigérant *ee*, le joint est fait par un anneau de caoutchouc et un écrou *xx*. Pour refroidir le liquéfacteur on verse de l'air liquide dans le réfrigérant *ee* par le tube *pp*; l'air froid volatilisé du réfrigérant se rend dans le récupérateur, *c*; par le tube *t* il refroidit la partie supérieure et se dégage au dehors par le tube *u*. Pour refroidir le régénérateur *ff*,

Fig. 5.



on ouvre la soupape *r* au moyen de la manette *s*. L'air liquide qui se trouve dans le réfrigérant coule sur les spires du régénérateur *ff* qui se trouve rapidement refroidi à la température de l'air liquéfié. Une partie importante de l'air liquéfié se volatilise, pénètre par le tube *l* dans le régénérateur *bb* dont elle refroidit la partie supérieure de l'enroulement et s'échappe au dehors par le tube *m*, après s'être réchauffée jusqu'à la température de la chambre.

L'air liquéfié, ayant servi à refroidir le récupérateur *ff*, se rassemble dans la partie inférieure du vase à doubles parois *w* et pénètre dans le vase inférieur A quand on

ouvre le robinet *h*. Le vase A sera remplacé par un autre de mêmes dimensions et l'air liquéfié recueilli pourra servir à refroidir pendant le cours de l'expérience le serpentin *ee*. On procède alors au lavage de l'appareil par l'hydrogène. Une partie de cet hydrogène se trouve dans un gazomètre, l'autre dans des récipients d'acier d'où on peut le conduire dans le gazomètre. L'air doit être chassé autant que possible par le passage de l'hydrogène dans le séparateur d'eau et le purificateur à haute pression, et l'hydrogène sera comprimé à quelques atmosphères par le compresseur. Par le raccord *a* on relie l'appareil avec le purificateur à haute pression de Hampson, et l'on fait passer un courant lent d'hydrogène par l'intermédiaire du compresseur après avoir ouvert la soupape *g* par la manette *k*. On ne doit pas se hâter dans ce lavage à l'hydrogène et l'on doit attendre 5 à 10 minutes pour que l'air liquide qui imbibe la flanelle entourant le régénérateur soit complètement volatilisé. Sans cela, cet air liquéfié se mélangerait à l'hydrogène et, dans le cours du travail, il se solidifierait, pourrait obstruer la soupape de détente et rendre difficile la circulation de l'hydrogène dans les spires *ff*.

L'hydrogène est préparé par action de l'acide sulfurique sur le zinc commercial, dans un grand appareil en plomb, semblable à ceux dont on se sert pour la soudure des plaques d'accumulateurs. Certaines parties de l'appareil, qui sont en contact avec l'acide et qui étaient originairement en bois, ont été depuis remplacées par le plomb, car le bois dont elles consistaient pourrait exercer une action réductrice sur l'acide et donner naissance à de l'acide sulfureux qui souillerait le gaz dégagé. L'hydrogène, après avoir été purifié par son passage dans deux flacons laveurs dont l'un contient une solution de permanganate de potasse et l'autre une solution de soude caustique, est recueilli dans un gazomètre en tôle de zinc d'une contenance de 1200^l. Il est repris et comprimé dans

des récipients d'acier par un compresseur Whitehead et conservé ainsi. L'hydrogène est toujours essayé dans une burette de Bunte et la teneur en oxygène de ce gaz récemment préparé ne doit pas dépasser 0,2 à 0,3 pour 100. Après plusieurs emplois et une longue circulation dans l'appareil, sa teneur peut s'élever à 0,5 pour 100 et même plus. Il arriva qu'une fois la teneur en oxygène dépassa 1 pour 100. Il y eut, dans le compresseur à basse pression, une explosion qui se renouvela régulièrement à chaque coup de piston. Je fais toujours échapper l'hydrogène dans l'atmosphère lorsqu'il contient plus de 0,5 pour 100 d'oxygène à cause de cela et de l'obstruction possible des soupapes et j'emploie de l'hydrogène fraîchement préparé. Par l'emploi du compresseur de Whitehead, je n'ai pas réussi à éviter l'introduction de l'oxygène dans l'hydrogène après une longue circulation. La fabrique Whitehead m'a procuré sur mon désir un piston spécial pour le compresseur à basse pression; il est muni de deux manchettes en fibre dont l'une sert à la compression, l'autre à l'aspiration de l'hydrogène. Cette installation n'est pas encore satisfaisante parce que la manchette d'aspiration vient en contact avec l'air extérieur et se dessèche bientôt. Par l'emploi de l'eau comme lubrifiant, on n'obtient alors pas de résultat; l'huile de graissage ne peut être employée car le compresseur sert aussi à la condensation et à la liquéfaction de l'air. J'ai considérablement diminué l'introduction d'oxygène lorsque j'ai employé pour consolider la soupape une rondelle de diamètre plus grand, qui presse assez fortement sur les parois du cylindre.

Quand l'appareil est soigneusement lavé à l'hydrogène on relie le tube *m* au gazomètre et l'on fait fonctionner le compresseur. Quand la pression atteint 200^{atm} on commence la détente en tournant lentement la manette *k*. La tige de la soupape est maintenue à la partie supérieure du réfrigérant par un écrou *i*, et elle se déplace par rotation; une

disposition appropriée transforme ce mouvement hélicoïdal en un mouvement rectiligne, ce qui facilite beaucoup le réglage de la soupape *g*. L'hydrogène introduit par le tube *a*, dans l'appareil, se partage en deux : la plus grande partie va par la branche a_2 dans le régénérateur *b* ; une plus petite quantité est conduite par a_1 dans le régénérateur *c*. La soupape *v* sert à régler le courant d'hydrogène dans le récupérateur *c* et permet, en cas de nécessité, de le supprimer complètement. L'hydrogène refroidi dans les deux régénérateurs se réunit de nouveau dans le petit tube *d*, qui le mène au serpentin réfrigérant *ee*, environné d'air liquide. L'hydrogène passe ensuite dans le récupérateur *ff* et est détendu au moyen de la soupape *g*. L'hydrogène détendu se répand entre les spires du régénérateur *ff*, pénètre par le tube *ll* dans le récupérateur *b* et finalement retourne par *m* au compresseur.

Un manomètre à glycérine, *o*, relié par le tube *nn* sur la canalisation *m*, permet de régler la vitesse de détente. Le tube *m*, qui renvoie l'hydrogène au compresseur, doit être assez étroit (au besoin rétréci par un robinet) et il doit offrir au passage de l'hydrogène une résistance suffisante pour que la colonne de glycérine du manomètre s'élève à 25^{cm} en détente normale. La pression dans le manomètre à glycérine doit en tout cas dépasser la pression de l'hydrogène contenu dans le gazomètre.

La détente de l'hydrogène et l'écoulement de l'air liquide, par le réfrigérant *ll*, doivent être réglés de façon que l'hydrogène, qui abandonne l'appareil par le tube *m*, et l'air, qui se dégage par le tube *u*, possèdent tous deux une température égale ou un peu plus faible que celle de l'hydrogène introduit dans le compresseur.

Peu après le commencement de la détente, l'air liquide qui souille encore l'hydrogène se solidifie et vient tapisser la paroi interne du vase vide d'air, d'une masse neigeuse. Après quelques minutes, l'hydrogène commence à se

liquéfier, l'air solide se détache des parois, se réunit au fond du vase vide, sur un tamis de toile; les parois redeviennent transparentes et la liquéfaction peut être commodément observée. Après quelques minutes on ouvre le robinet *h* et l'on transvase l'hydrogène liquéfié dans le vase A. Ce vase est argenté, sauf sur une bande étroite à la partie supérieure et permettant l'observation. Dans la figure ce vase se trouve placé dans un second vase à doubles parois; entre les deux on peut mettre un peu d'air liquide, mais cela n'est pas nécessaire; le vase B peut être enlevé sans pertes notables d'hydrogène et le récipient A posé directement sur le support en bois C.

Lorsque le vase A est rempli d'hydrogène liquéfié, on ferme la soupape de détente *g* et l'on règle la circulation de l'hydrogène, directement du compresseur au gazomètre, au moyen d'un deuxième pointeau, placé de l'autre côté de l'appareil. Le vase A sera remplacé par un autre de mêmes dimensions extérieures et la circulation de l'hydrogène rétablie dans l'appareil. Le changement des récipients à hydrogène n'offre pas de difficultés et peut être fait aussi longtemps que dure la provision d'air liquide. On doit cependant fermer immédiatement le vase avec un bouchon de liège, portant un tube deux fois recourbé à angle droit et par lequel se dégage la vapeur d'hydrogène, car autrement l'air atmosphérique se précipite dans le vase ouvert et provoque une évaporation si rapide de l'hydrogène qu'après quelques minutes on ne trouve plus dans le vase qu'une masse neigeuse d'air solide ayant remplacé l'hydrogène liquide.

J'ai construit deux appareils comme celui décrit ci-dessus. Ils se distinguent par leurs dimensions, qui sont les suivantes pour les parties essentielles.

Pour le plus grand :

Diamètre du récupérateur *ff*, 70^{mm}; sa longueur, 200^{mm}. Largeur extérieure des petits tubes de cuivre *ff*, $3^{mm},2$;

lumière de ces tubes, 2^{mm}; diamètre du récupérateur *b*, 70^{mm}, sa longueur, 300^{mm}; diamètre du régénérateur *c*, 50^{mm}, sa longueur, 300^{mm}; diamètre extérieur des petits tubes de cuivre *b* et *c*, $3^{mm},8$; diamètre du canal des mêmes, $2^{mm},5$; diamètre intérieur des tubes de laiton *m*, *u*, *l* et *t*, 11^{mm}; contenance du vase A, 400^{cm^3}.

Pour le plus petit :

Diamètre du régénérateur *ff*, 38^{mm}; sa longueur, 180^{mm}; diamètre extérieur du tube de cuivre, $2^{mm},5$; diamètre intérieur des mêmes, $1^{mm},6$; diamètres des régénérateurs *b* et *c*, 60^{mm} et 40^{mm}; longueur des mêmes, 300^{mm}. Dimensions des tubes de cuivre *b* et *c*, comme dans le grand appareil; diamètre intérieur des tubes de laiton *m*, *u*, *l*, *t*, 9^{mm}. Contenance du vase A, 100^{cm^3}.

Le petit appareil emploie très peu d'air liquide, il peut être simplifié en supprimant complètement le régénérateur *c*. Dans ce cas la circulation de l'hydrogène a lieu exclusivement dans le liquéfacteur *yy* et le régénérateur *b*. Les résultats obtenus sont de même très satisfaisants.

J'ai essayé jusqu'ici seulement le petit appareil et j'ai obtenu avec lui 100^{cm^3} d'hydrogène liquide toutes les 10 minutes. Cette quantité me suffit pour exécuter toutes les expériences que j'ai entreprises et dont je donnerai les résultats dans un prochain Mémoire.

Je mentionnerai seulement ici que mes précédentes mesures [1] sur la température d'ébullition de l'hydrogène, au moyen d'un thermomètre à résistance électrique et que j'ai détaillées en 1895, se sont complètement vérifiées en ce qui concerne la diminution de résistance du thermomètre de platine employé par moi. La différence entre les mesures anciennes et les déterminations actuelles de la

---

(1) K. OLSZEWSKI, *Rozprawy W. M.-P. Akad. Krakow*, t. XXIX, 1895, p. 404. *Bull. Intern. Acad. Cracovie*, juin 1895. *Wied. Annalen*, t. LIX, 1895, p. 133. *Phil. Mag.*, p. 202, août 1895.

température d'ébullition de l'hydrogène est seulement due à l'extrapolation employée dans les premières mesures.

Je confirme aussi la difficulté qu'il y a à liquéfier l'hélium, constatation faite déjà en 1896 ([1]). Le professeur Dewar, qui employait de l'hélium impur dans ses expériences, soutenait au commencement ([2]) que l'hélium se liquéfiait plus facilement que l'hydrogène. Dans son travail plus récent ([3]), il est revenu de cette opinion et confirme mes recherches, qui montrent l'hélium comme étant le plus permanent de tous les gaz.

Enfin, je mentionne encore que le grand appareil (*fig.* 4) peut être employé à produire la liquéfaction de l'air, sans emploi de moyen réfrigérant. Dans ce cas on obtient des résultats semblables à ceux donnés par l'appareil de Hampson. On doit seulement fermer la soupape *v* et faire circuler l'air exclusivement dans le liquéfacteur *yy* et le régénérateur *b*.

Cracovie, I. Laboratoire de Chimie de l'Université.

Note de l'auteur. — Après l'impression de ce Mémoire, j'ai appris, par une communication privée, que le professeur Travers (University College, London), indépendamment de moi, s'est occupé de la construction d'un appareil pour liquéfier l'hydrogène, appareil semblable à celui décrit ci-dessus.

([1]) K. Olszewski, *Rozprawy W. M.-P. Akad. Krakow*, t. XXXI, 1896, p. 262. *Wied. Annalen*, t. LIX, 1896, p. 184. *Bull. intern. Acad. Cracovie*, juin 1896.

([2]) J. Dewar, *Ann. Chim. Phys.*, t. XIV, 1898, p. 153.

([3]) J. Dewar, *Ann. Chim. Phys.*, t. XXIII, 1901, p. 423.

COMPOSÉS CUPROAMMONIQUES;

PAR M. BOUZAT.

INTRODUCTION.

La plupart des sels métalliques peuvent se combiner à l'ammoniaque pour former des composés d'addition. Ces corps, découverts depuis longtemps, ont fait l'objet d'importants travaux; on en a préparé un grand nombre, on a déterminé leur composition et étudié leurs propriétés. Cependant la véritable nature n'en est pas encore connue. Faut-il voir en eux des sels nouveaux formés par des bases complexes résultant de l'union de l'ammoniaque aux oxydes métalliques? En d'autres termes, l'ammoniaque en se combinant aux sels s'unit-elle au métal pour former des ammoniums substitués qui se transportent sans altération, comme l'ammonium, d'un composé dans un autre?

De même que la constitution des sels ammoniacaux a été rattachée à celle des sels alcalins par la théorie de l'ammonium, les dérivés ammoniacaux des sels métalliques viendraient à leur tour, par la théorie des ammoniums substitués, se ranger à côté des sels ammoniacaux; ils deviendraient analogues aux sels d'ammoniaques substituées de la chimie organique.

L'hypothèse des radicaux complexes m'a paru à la fois probable et féconde. Je me suis proposé de la vérifier à l'aide des méthodes thermochimiques dans un cas typique exempt de toute complication secondaire. J'ai choisi l'exemple des sels cuivriques auquel on peut probablement rapporter les autres sels du groupe magnésien.

Voyons comment on est amené à envisager les dérivés ammoniacaux des sels cuivriques si on les assimile aux sels d'ammoniaques composées organiques. Le cuivre, en se substituant à 2^{at} d'hydrogène de deux groupements ammonium, donne naissance au radical divalent

$$\underset{|}{H^3Az} - Cu - \underset{|}{AzH^3},$$

dans lequel l'azote est pentavalent comme dans l'ammonium. A ce radical correspondent la base

$$\underset{HO}{\underset{|}{H^3Az}} - Cu - \underset{OH}{\underset{|}{AzH^3}},$$

le chlorure

$$\underset{Cl}{\underset{|}{H^3Az}} - Cu - \underset{Cl}{\underset{|}{AzH^3}},$$

le sulfate

$$H^3Az - Cu - AzH^3 \text{ (les deux Az liés à } SO^4\text{)},$$

etc.

Dans le radical $\underset{|}{H^3Az} - Cu - \underset{|}{AzH^3}$ deux nouveaux atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par deux groupements AzH^4. Cette seconde substitution conduit au radical

$$\begin{matrix} H^4Az & & AzH^4 \\ | & & | \\ H^2Az & - Cu - & AzH^2, \\ | & & | \end{matrix}$$

qui est encore divalent et qui permet de concevoir l'existence de la base

$$\begin{matrix} H^4Az & & AzH^4 \\ | & & | \\ H^2Az & - Cu - & AzH^2, \\ | & & | \\ HO & & OH \end{matrix}$$

du chlorure

$$\begin{array}{ccccc} H^4Az & & & & AzH^4 \\ | & & & & | \\ H^2Az & — & Cu & — & AzH^2, \\ | & & & & | \\ Cl & & & & Cl \end{array}$$

du sulfate

$$\begin{array}{ccccc} H^4Az & & & & AzH^4 \\ | & & & & | \\ H^2Az & — & Cu & — & AzH^2, \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & SO^4 & & \end{array}$$

etc.

En remplaçant deux autres atomes d'hydrogène par deux AzH^4, on obtient le radical

$$\begin{array}{ccccc} (H^4Az)^2 & & & & (AzH^4)^2 \\ \| & & & & \| \\ HAz & — & Cu & — & AzH \\ | & & & & | \end{array}$$

susceptible de constituer la base

$$\begin{array}{ccccc} (H^4Az)^2 & & & & (AzH^4)^2 \\ \| & & & & \| \\ HAz & — & Cu & — & AzH \\ | & & & & | \\ HO & & & & OH \end{array}$$

et ses sels. Enfin la substitution des deux derniers atomes d'hydrogène fournit le radical

$$\begin{array}{ccccc} (H^4Az)^3 & & & & (AzH^4)^3 \\ ||| & & & & ||| \\ Az & — & Cu & — & Az \\ | & & & & | \end{array}$$

la base et les sels correspondants.

De plus, il peut exister des composés qui dérivent des sels d'ammonium par substitution d'un nombre impair d'atomes d'hydrogène. Une valence du cuivre remplaçant 1[at] d'hydrogène de l'ammonium donne naissance au radical

$$\begin{array}{ccc} Cu & — & AzH^3, \\ | & & | \end{array}$$

à la base

$$\begin{array}{ccc} Cu & — & AzH^3, \\ | & & | \\ HO & & OH \end{array}$$

au chloure

$$\begin{array}{cc} Cu \cdot & AzH^3, \\ | & | \\ Cl & Cl \end{array}$$

au sulfate

$$\begin{array}{c} Cu - AzH^3, \\ \diagdown SO^4 \diagup \end{array}$$

etc.

On construit de même les radicaux

$$\begin{array}{ccc} & AzH^4 & \\ & | & \\ H^3Az - Cu - & AzH^2, & \\ | & | & \end{array} \qquad \begin{array}{cc} (H^4Az) & (AzH^4)^2 \\ | & \| \\ H^2Az - Cu - & AzH, \\ | & | \end{array} \qquad \begin{array}{cc} (H^4Az)^2 & (AzH^4)^2 \\ \| & \| \\ HAz - Cu - & Az, \\ | & | \end{array}$$

ainsi que les bases et les sels qui s'en déduisent.

Tels sont les différents types de composés que j'aurai à examiner. Comme il arrive d'ordinaire, on n'a pu préparer tous les corps que permet de prévoir la théorie ; mais tous ceux qui ont été préparés appartiennent aux types prévus.

J'ai envisagé les sels cuproammoniques, spécialement les chlorures et les sulfates, dans l'état dissous et dans l'état anhydre. Ces sels complexes forment, comme les sels simples, des hydrates qu'on peut retirer cristallisés de leurs solutions aqueuses : je me suis occupé de cette classe de composés ; enfin, j'ai étudié les bases cuproammoniques elles-mêmes et je les ai comparées aux bases simples.

J'ai eu le grand honneur de faire ce travail dans le laboratoire de M. Berthelot, sous sa direction. Ce maître illustre a bien voulu s'intéresser à mes recherches et m'aider de ses conseils : qu'il me permette de lui exprimer ici ma très vive reconnaissance.

CHAPITRE I.

Sels cuproammoniques dissous.

APPLICATION DE LA LOI DES MODULES.

Si les composés ammoniacaux du cuivre sont les sels de bases complexes, leurs chaleurs de formation devront

satisfaire à la loi qui régit les chaleurs de neutralisation des bases par les acides. Cette loi, connue sous le nom de *loi des modules*, peut s'énoncer ainsi : *quand une base en déplace une autre, le dégagement de chaleur ne dépend pas de la nature de l'acide; il reste sensiblement le même pour deux mêmes bases*. En d'autres termes, la différence entre les chaleurs de formation des sels de deux métaux à partir de l'acide et de la base doit être constante. La chaleur de formation d'un sel de potassium ou d'ammonium doit l'emporter d'une quantité à peu près invariable sur la chaleur de formation d'un sel de cuivre, par exemple.

M. Berthelot, en faisant la critique de la loi des modules (*Thermochimie*, t. I, Chap. VIII) a montré qu'elle est surtout exacte pour l'état dissous. Pour l'état anhydre, elle ne concorde avec les faits d'une manière satisfaisante qu'à l'intérieur de certains groupes de métaux voisins; de plus elle ne s'applique nettement que pour les sels d'acides forts, la dilution faisant varier notablement la chaleur de neutralisation des acides faibles, tels que l'acide carbonique ou l'acide borique. Enfin, elle paraît d'autant mieux vérifiée que les métaux dont on compare les sels présentent plus d'analogie.

Appliquons cette loi aux composés ammoniacaux du cuivre. Dans l'hypothèse où ces corps doivent être considérés comme les sels de bases complexes, la différence entre leur chaleur de formation à partir d'un acide et de la base complexe d'une part, et d'autre part la chaleur de formation du sel cuivrique correspondant à partir du même acide et de l'oxyde cuivrique doit avoir une valeur sensiblement constante. Or, cette différence est elle-même égale à la chaleur dégagée dans la combinaison de l'ammoniaque avec le sel cuivrique considéré, diminuée d'une quantité invariable, la chaleur de formation de la b[ase] complexe depuis l'ammoniaque et l'oxyde cuivrique

l'hypothèse que j'ai indiquée, la chaleur de combinaison de l'ammoniaque avec un sel cuivrique ne doit donc pas dépendre de la nature de ce sel.

Pour plus de précision, considérons la base ammoniée $(Cu\,2\,AzR^3)O$, R étant soit H soit AzH^4. Nous pouvons avec les sulfates, par exemple, former les deux cycles :

Premier cycle :

$$CuO + 2\,AzR^3 = (Cu\,2\,AzR^3)\,O + q_1,$$
$$(Cu\,2\,AzR^3)O + SO^4H^2 = SO^4(Cu\,2\,AzR^3) + H^2O + q_2.$$

Second cycle :

$$CuO + SO^4H^2 = SO^4Cu + H^2O + q_3,$$
$$SO^4Cu + 2\,AzR^3 = SO^4\,(Cu\,2\,AzR^3) + q_4,$$

en considérant soit l'état anhydre, soit l'état dissous. Il est clair qu'on a

$$q_1 + q_2 = q_3 + q_4$$

ou

$$q_2 - q_3 = q_4 - q_1.$$

La différence $q_2 - q_3$ entre les chaleurs de neutralisation ne dépendant pas de l'acide et q_1 étant une quantité fixe pour une même base ammoniée, q_4 chaleur de combinaison du sel cuivrique et de l'ammoniaque doit avoir la même valeur, quel que soit le sel cuivrique. Réciproquement si q_4 conserve une valeur constante, quel que soit le radical acide uni au cuivre, il en est de même de $q_2 - q_3$ et l'on doit admettre l'existence de la base $(Cu\,2\,AzR^3)O$.

En résumé, dans l'hypothèse où les composés ammoniacaux du cuivre sont les sels de bases complexes, les divers sels cuivriques doivent dégager sensiblement la même quantité de chaleur en se combinant à la même quantité d'ammoniaque. Inversement, si cette condition est réalisée, on sera fondé à conclure que les sels cuproammoniques sont sels de bases complexes.

Loi des modules s'appliquant mieux à l'état dissous

qu'à l'état solide, les expériences ont porté tout d'abord sur l'état dissous. Les sels employés devaient être des sels d'acides forts; j'ai choisi le chlorure, le sulfate et l'acétate cuivriques. Pour rendre comparables les effets produits par la dissociation, j'ai eu soin d'opérer toujours dans les mêmes conditions de dilution : une molécule de sel cuivrique dans 4^{l}, les *n* molécules d'ammoniaque ajoutées à cette molécule de sel cuivrique également dans 4^{l} (la concentration de la liqueur ammoniacale croît donc d'une expérience à la suivante), par suite 1^{mol} du sel cuproammonique formé dans 8^{l}. On sait que quand on ajoute de l'ammoniaque à la dissolution d'un sel cuivrique, il se produit un précipité qui se redissout sous l'influence d'un excès d'ammoniaque. La quantité d'ammoniaque nécessaire pour obtenir la redissolution complète du précipité varie suivant la dilution. A la dilution de 1^{mol} de sel cuproammonique dans 8^{l} à laquelle les expériences ont été faites, il faut, avec le chlorure et le sulfate, un peu plus de 4^{mol} d'ammoniaque contre 1^{mol} de sel cuivrique; avec l'acétate, la liqueur devient limpide par l'addition de 4^{mol} d'ammoniaque et même un peu auparavant. En raison de ces constatations, les expériences ont commencé par 4^{mol} d'ammoniaque ajoutées à 1^{mol} de sel cuivrique. J'ai opéré avec le calorimètre de M. Berthelot et d'après ses méthodes.

Quantités de chaleur dégagées dans les réactions

$$CuR(1^{mol} = 4^l) + n AzH^3 (n^{mol} AzH^3 = 4^l) = CuR n AzH^3 (1^{mol} = 8^l)$$

[R *étant* Cl^2, SO^4 *ou* $(CH^3CO^2)^2$].

Nombre de molécules d'ammoniaque ajoutées à 1^mol de sel cuivrique.	$CuCl^2$.	Diff. (1).	SO^4Cu.	Diff. (2).	$(CH^3CO^2)^2Cu$.	Diff. (
	Cal	Cal	Cal	Cal	Cal	Cal
4........	18,05		18,10		18,65	
		1,45		1,35		1,40
5........	19,50		19,45		20,05	
		0,7		0,50		0,55
6........	20,20		19,95		20,60	
		0,45		0,40		0,40
7........	20,65		20,35		21,0	
		0,35		0,35		0,30
8........	21,0		20,70		21,30	
		0,25 × 2		0,20 × 2		0,22
10........	21,50		21,10		21,75	
		0,20 × 2		0,20 × 2		0,17
12........	21,90		21,50		22,10	
		"		"		"
4,5	18,95		"		"	
		"		"		"
5,5......	19,90		"		"	
	Température des expériences : 13°.		Température des expériences : 10°.		Température des expériences : 13°.	

(1) Entre les nombres de la 1re colonne
(2) » 2e »
(3) » 3e

Chacun de ces nombres est le résultat d'au moins deux déterminations présentant entre elles une différence inférieure à $0^{Cal},1$. Dans les conditions de concentration où l'on s'est placé, les dégagements de chaleur proviennent à peu près uniquement de la combinaison de l'ammoniaque et du sel cuivrique; la dilution de la dissolution de sel cuivrique de $1^{mol} = 4^{l}$ à $1^{mol} = 8^{l}$ ne produit, en effet, qu'un phénomène thermique insignifiant; la dilution de la liqueur ammoniacale ne fournit aussi qu'un très faible dégagement de chaleur dans les premières expériences; ce dégagement de chaleur devient un peu plus considérable dans les expériences suivantes, les liqueurs ammoniacales employées étant plus concentrées; il peut atteindre $0^{Cal},3$ dans la dernière expérience de chaque série, d'après les mesures que j'ai effectuées sur la chaleur de dilution de l'ammoniaque, mesures dont j'indiquerai plus loin les résultats.

Indépendamment de toute hypothèse, ces expériences établissent la loi suivante : *la quantité de chaleur dégagée dans la combinaison de l'ammoniaque dissoute avec un sel cuivrique dissous dérivé d'un acide fort est sensiblement la même, quel que soit ce sel cuivrique.* Il est vraisemblable que cette loi, établie seulement sur un exemple particulier, est plus générale et s'applique aux combinaisons ammoniacales analogues, particulièrement à celles de la série magnésienne. On en a déjà donné l'interprétation; elle montre que *les composés ammoniacaux du cuivre doivent être considérés comme les sels de bases complexes.*

Les quantités de chaleur dégagées par la combinaison d'un même nombre de molécules d'ammoniaque avec 1^{mol} de sel cuivrique sont presque égales : la loi des modules se vérifie dans le cas présent avec une grande exactitude. La raison en est sans doute qu'elle est appliquée à des bases qui doivent présenter beaucoup d'analo-

gies : l'hydrate cuivrique et les bases cuproammoniques.

Il y a lieu de remarquer, il est vrai, que les sels cuproammoniques sont partiellement dissociés dans leurs dissolutions; ces dissolutions renferment non seulement de l'ammoniaque combinée, mais aussi de l'ammoniaque libre limitant la dissociation des sels qu'elles renferment. Mais la conclusion que nous avons tirée des expériences thermochimiques n'est pas atteinte par ce fait. On peut admettre en effet que, dans les mêmes conditions de dilution, l'état de dissociation est sensiblement le même pour le chlorure, le sulfate et l'acétate cuproammoniques. L'influence de la dissociation étant la même dans les trois séries d'expériences, il n'y a pas à s'en préoccuper pour la comparaison des résultats.

CONSTITUTION DES SOLUTIONS DES SELS CUPROAMMONIQUES.

On verra ultérieurement que les chlorures et les sulfates cuproammoniques renferment au plus 6^{mol} d'ammoniaque. Cependant le Tableau des quantités de chaleur dégagées dans la combinaison de l'ammoniaque dissoute avec les sels cuivriques dissous montre qu'à concentration constante, ces dégagements de chaleur continuent à augmenter quand la proportion d'ammoniaque dépasse celle de 6^{mol} d'ammoniaque pour 1^{mol} de sel cuivrique. Ce fait suffit à prouver que dans les conditions de dilution dans lesquelles on a opéré (1^{mol} de sel cuivrique dans 4^{l}, les n^{mol} d'ammoniaque ajoutées également dans 4^{l}, la molécule de sel complexe formée dans 8^{l}), les dissolutions des sels cuproammoniques sont dissociées en partie et contiennent à la fois de l'ammoniaque combinée et de l'ammoniaque à l'état libre. Mais on peut encore vérifier ce résultat par une autre méthode. Si les dissolutions des sels cuproammoniques sont dissociées, elles doivent l'être d'autant plus qu'elles sont plus étendues. Leur dilution doit donc produire une

absorption de chaleur. On a en effet trouvé à la température de 15° :

	Cal
$CuCl^2 6AzH^3$ diss. (dans 8^l) + eau (2^l) = $CuCl^2 6AzH^3$ diss. (dans 10^l)	−0,3
$CuCl^2 8AzH^3$ diss. (dans 8^l) + eau (4^l) = $CuCl^2 8AzH^3$ diss. (dans 12^l)	−0,8
$CuCl^2 12AzH^3$ diss. (dans 8^l) + eau (8^l) = $CuCl^2 12AzH^3$ diss. (dans 16^l)	−1,4

On constate d'autre part, en examinant le Tableau d'expériences thermochimiques établi précédemment, que les dégagements de chaleur mesurés dans ces expériences sont assez peu différents les uns des autres et que leur accroissement diminue d'une façon régulière. La marche de leur variation est presque exactement la même pour le chlorure, le sulfate et l'acétate. Il semble, à considérer cette variation, que l'on ait surtout affaire dans chaque série d'expériences à un seul sel cuproammonique dont la dissociation diminue progressivement sous l'influence d'un excès d'ammoniaque. On verra pourtant dans la suite qu'on peut retirer des solutions ammoniacales des sels cuivriques non seulement les sels cuproammoniques hydratés à 4^{mol} d'ammoniaque connus depuis longtemps, mais d'autres sels du même genre plus riches ou moins riches en ammoniaque; le même sel doit prédominer dans les dissolutions dont la concentration en ammoniaque est comprise entre certaines limites.

Il y aurait intérêt à faire des expériences thermochimiques avec des liqueurs beaucoup plus riches en ammoniaque; les dégagements de chaleur observés seraient peut-être assez notablement supérieurs par suite de la formation de sels cuproammoniques dissociés dans les conditions de dilution dans lesquelles on a opéré. Mais les phénomènes thermiques produits par la dilution de l'ammoniaque en excès deviendraient prédominants : la chaleur de combinaison proprement dite de l'ammoniaque et du sel cuivrique ne pourrait être déterminée avec précision.

Les dissolutions des sels cuproammoniques étendues doivent présenter une composition complexe. Toutes ces solutions suffisamment diluées se troublent et fournissent un précipité d'hydrate cuivrique (ou de sel basique); la dilution nécessaire pour amener la formation du précipité est d'autant plus considérable que la liqueur contient une plus forte proportion d'ammoniaque. On verra ultérieurement que la réaction qui se produit est du genre de celle qui est représentée par l'équation

$$CuCl^2\,2AzH^3 + 2H^2O = Cu(OH)^2 + 2AzH^4Cl.$$

L'hydrate cuivrique qui se précipite quand il est en quantité assez grande doit au contraire se dissoudre dans l'ammoniaque en excès quand il est en assez faible proportion, c'est-à-dire quand la liqueur n'est pas trop diluée. Les solutions étendues des sels cuproammoniques contiennent donc, tout en répondant à la composition $CuCl^2\,n\,AzH^3$ ou $SO^4Cu\,n\,AzH^3$ par exemple, et tout en étant parfaitement limpides, non seulement le sel cuproammonique, mais encore un sel d'ammoniaque et de l'hydrate cuivrique.

On voit d'ailleurs facilement que le phénomène thermique correspondant à cette décomposition par l'eau est faible; il doit être très faible tant que l'hydrate cuivrique reste dissous; il doit de plus être sensiblement le même pour le chlorure, le sulfate et l'acétate; il n'y a par suite pas lieu d'en tenir compte dans la comparaison des quantités de chaleur dégagées par la combinaison de l'ammoniaque avec le chlorure, le sulfate et l'acétate cuivriques.

Le mélange de 1^{mol} de chlorure cuivrique dissous et de 2^{mol} d'ammoniaque donne naissance à un précipité d'oxychlorure de cuivre. J'indique à titre de renseignement la quantité de chaleur dégagée dans la réaction :

$CuCl^2$ diss. $(1^{mol} = 4^l) + 2AzH^3$ diss. $(1^{mol} = 1^l)$....... $+12^{Cal},9$

à la température de 18°.

CHAPITRE II.

Chlorures cuproammoniques anhydres.

J'ai montré, dans le Chapitre précédent, que le chlorure, le sulfate et l'acétate cuivriques dissous dégagent des quantités de chaleur sensiblement égales en se combinant à l'ammoniaque. Cette relation m'a permis de conclure que les différents sels cuproammoniques doivent être envisagés comme les sels de bases complexes. Il importait d'étendre la même théorie aux sels solides. J'ai été ainsi amené à reprendre l'étude des composés formés par l'action du gaz ammoniac sur les sels cuivriques anhydres.

Remarquons en premier lieu que considérer ces corps comme les sels de bases complexes revient à admettre l'existence dans leur molécule de radicaux comparables à des corps simples. Regarder AzH^4Cl et $SO^4(AzH^4)^2$, comme deux sels de la même base AzH^4OH, c'est les regarder aussi comme constitués par le même groupement AzH^4. Semblablement : dire que $CuCl^2 4AzH^3$ et $SO^4Cu4AzH^3$ sont deux sels de la même base, $Cu4AzH^3(OH)^2$, c'est dire encore que la molécule de chacun d'eux renferme le groupement $Cu4AzH^3$ qui se transporte de l'un à l'autre sans altération.

La condition de l'existence de ces groupements est, d'après le raisonnement établi dans le Chapitre précédent, l'égalité des chaleurs de combinaison des sels cuivriques avec l'ammoniaque. Refaisons la démonstration au point de vue nouveau auquel nous nous plaçons. La loi des modules envisagée à ce point de vue peut s'énoncer : *quand un métal ou un radical positif se substitue à un autre dans un sel, le dégagement de chaleur ne dépend pas du radical négatif*. Supposons que le sel cuproammonique $(Cu4AzH^3)R$ (R étant un radical acide divalent) renferme le radical com-

plexe $Cu(AzH^3)^4$. La chaleur de combinaison du sel de cuivre CuR et de 4 AzH^3 est égale à la chaleur de combinaison de $Cu(AzH^3)^4$ et de R, diminuée de la chaleur de combinaison du cuivre et de R et augmentée de la chaleur de formation du radical $Cu(AzH^3)^4$ à partir du cuivre et de $4AzH^3$. Or d'après la loi des modules la différence entre la chaleur de combinaison de $Cu(AzH^3)^4$ et celle de Cu avec R est constante quel que soit le radical acide R; la chaleur de formation du groupement $Cu(AzH^3)^4$ étant une quantité fixe, on voit que la chaleur de combinaison du sel de cuivre CuR avec $4AzH^3$ ne doit pas dépendre du radical acide R. En d'autres termes, si les sels cuproammoniques sont constitués par des radicaux complexes, les différents sels cuivriques doivent dégager sensiblement la même quantité de chaleur en se combinant à un même nombre de molécules de gaz ammoniac de façon à former des sels cuproammoniques de formules correspondantes.

Les expériences ont porté sur le chlorure et le sulfate cuivriques. Examinons d'abord les composés donnés par le chlorure.

PRÉPARATION DES CHLORURES CUPROAMMONIQUES ANHYDRES.

On a déjà signalé plusieurs combinaisons du gaz ammoniac et du chlorure cuivrique. Rose (*Annales de Poggendorf*, t. XX, p. 155) a cherché à déterminer la quantité maxima de gaz ammoniac qui pouvait être absorbée à la température ordinaire. Il dirigeait un courant de ce gaz sur du chlorure cuivrique anhydre; le courant passait jusqu'à ce que le corps formé ne changeât plus de poids. De l'augmentation de poids du chlorure cuivrique, on déduisait la quantité d'ammoniac fixée. D'après les nombres donnés par Rose, le produit final avait pour composition $CuCl^2, 5,76AzH^3$. Kane (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXXII, p. 276) a montré que le composé obtenu à la température ordinaire perd de l'ammoniac

quand on le chauffe et laisse comme résidu un corps de formule $CuCl^2 2AzH^3$. Ce dernier corps avait déjà été signalé par Graham comme résultat de l'absorption du gaz ammoniac par le chlorure cuivrique à température élevée.

En somme, d'après les expériences de Rose, on avait admis l'existence de $CuCl^2 6AzH^3$; Graham et Kane avaient indiqué celle de $CuCl^2 2AzH^3$.

Je me suis proposé d'abord de préparer le composé stable à la température ordinaire sous une pression de gaz ammoniac égale à la pression atmosphérique, et de déterminer sa formule avec certitude; ensuite d'obtenir par des dissociations successives effectuées méthodiquement les autres corps définis résultant de l'union du gaz ammoniac avec le chlorure cuivrique anhydre.

Quand on fait passer du gaz ammoniac sec sur du chlorure cuivrique anhydre, il se produit d'abord une vive réaction; le chlorure devient vert, puis bleu, et il augmente énormément de volume. Mais l'absorption se ralentit bientôt. J'ai dirigé pendant 22 heures un courant de gaz ammoniac sur du chlorure cuivrique étalé en couche mince. Le chlorure cuivrique avait été soigneusement desséché à une température un peu supérieure à 100° dans le vase même où il était utilisé; le gaz ammoniac était privé d'eau par un passage sur de très longues colonnes de potasse récemment fondue et de baryte caustique. Le corps obtenu a présenté seulement la composition $CuCl^2, 5,40 AzH^3$. Il y a lieu de croire que le produit $CuCl^2, 5,76 AzH^3$ obtenu par Rose contenait un peu d'eau et qu'il était par conséquent moins riche en ammoniac que ne l'indique sa formule, la quantité d'ammoniac fixée ayant été simplement déduite de l'augmentation de poids du sel.

L'emploi de l'ammoniac à l'état gazeux ne permettant pas d'obtenir pratiquement la saturation du chlorure cui-

vrique, j'ai eu recours à l'ammoniac liquéfié; ce procédé m'a conduit à un meilleur résultat. L'ammoniac liquéfié dont on s'est servi avait perdu ses dernières traces d'eau en séjournant pendant plusieurs jours dans des tubes scellés contenant de la potasse récemment fondue. On le faisait distiller sur du chlorure cuivrique desséché comme il a été dit précédemment. La quantité de liquide condensée devait être suffisante pour bien baigner toute la matière solide. Quand la distillation était terminée, on laissait le tube se réchauffer jusqu'à la température ordinaire; l'ammoniac en excès se dégageait sur la cuve à mercure. On déterminait ensuite la quantité d'ammoniac fixée soit en mesurant simplement l'augmentation de poids du tube (il fallait bien entendu tenir compte du fait que dans la première pesée le tube se trouvait plein d'air et dans la deuxième plein de gaz ammoniac), soit en dissolvant le corps obtenu dans l'acide azotique et analysant la solution. L'analyse a conduit à la formule $CuCl^2 6AzH^3$.

$CuCl^2 6AzH^3$. — *Analyse.*

	Trouvé pour 100.	Calculé.
AzH^3..........	43,5; 42,5; 42.7	43,22
Cu.............	26,96	26,85
Cl.............	»	29,93

Le chlorure cuproammonique stable à la température ordinaire sous une pression de gaz ammoniac égale à la pression atmosphérique a donc pour formule $CuCl^2 6AzH^3$. Si, au lieu de laisser le tube se réchauffer, on le maintient à — 30° pendant tout le temps que dure le dégagement de l'ammoniac en excès, on constate que le corps qui reste est le même chlorure $CuCl^2, 6AzH^3$; il ne se fait donc pas sous la pression atmosphérique de composé plus riche en ammoniac jusqu'à la température de — 30°.

Au dessous de — 30° il doit se former un composé plus

riche en ammoniac. On a en effet constaté dans plusieurs expériences que du chlorure cuproammonique exempt d'ammoniac liquéfié à — 70° se recouvre d'une couche d'ammoniac liquéfié si on le laisse se réchauffer jusqu'à — 40°; cet ammoniac ne peut provenir que de la décomposition d'un chlorure cuproammonique stable à — 70° sous une pression de gaz ammoniac égale à la pression atmosphérique, et dissocié à — 40°. Malheureusement il serait difficile de séparer ce chlorure de l'ammoniac liquéfié en excès.

On a cherché ensuite à préparer le chlorure cuproammonique résultant de la dissociation de $CuCl^2 6 AzH^3$. Dans ce but, on a chauffé progressivement $CuCl^2 6 AzH^3$ dans un vase de faible capacité muni d'un tube à dégagement se rendant sur la cuve à mercure. Tant que la dissociation n'a pas lieu, il ne sort que de rares bulles de gaz provenant de la dilatation. Au contraire, dès que la dissociation commence, il se produit un dégagement de gaz régulier qui se poursuit même quand la température reste stationnaire. Ce départ de gaz ammoniac se fait vers 90°; c'est donc aux environs de 90° que la tension de dissociation de $CuCl^2 6 AzH^3$ devient égale à la pression atmosphérique. Le composé qui reste a pour formule $CuCl^2 4 AzH^3$; l'existence de ce corps n'avait pas encore été signalée.

$CuCl^2 4 AzH^3$. — *Analyse.*

	Trouvé pour 100.	Calculé.
AzH^3	33,60; 33,52	33,66
Cu	30,97	31,37
Cl	»	34,97

Si l'on traite ce deuxième chlorure comme on a traité $CuCl^2 6 AzH^3$, c'est-à-dire si on le porte à des températures progressivement croissantes dans une atmosphère de gaz ammoniac, il reste inaltéré jusque vers 135°. A cette température, sa tension de dissociation devient égale à la

pression atmosphérique, et il se décompose en $2\,AzH^3$ et $CuCl^2\,2\,AzH^3$.

$CuCl^2\,2\,AzH^3$. — *Analyse.*

	Trouvé pour 100.	Calculé.
AzH^2................	20,2; 20,0	20,24
Cu....................	37,60	37,71
Cl....................	41,88; 41,90	42,05

La décomposition de $CuCl^2 6\,AzH^3$ en $2\,AzH^3$ et $CuCl^2 4\,AzH^3$ de même que celle de $CuCl^2 4\,AzH^3$ en $2\,AzH^3$ et $CuCl^2\,2\,AzH^3$ ont bien le caractère de dissociations, car ces réactions sont réversibles. Mais si l'on chauffe $CuCl^2\,2\,AzH^3$ à son tour dans une atmosphère de gaz ammoniac, la réaction change de nature : au lieu d'une dissociation régulière, il y a destruction de la molécule. Dès 180° du chlorhydrate d'ammoniaque se sublime. Vers 300°, il se produit une réaction violente que Kane avait déjà mentionnée sans en indiquer toutefois les conditions exactes, et qu'on peut, d'après Gmelin, représenter par l'équation

$$6(CuCl^2\,2\,AzH^3) = 3\,Cu^2Cl^2 + 6\,AzH^4Cl + 4\,AzH^3 + 2\,Az.$$

On pouvait espérer qu'en chauffant $CuCl^2\,2\,AzH^3$ non plus dans une atmosphère d'ammoniac, mais dans le vide ou dans un courant d'air sec, la dissociation commencerait avant la destruction de la molécule. Mais au-dessous de 180°, $CuCl^2\,2\,AzH^3$ ne paraît pas avoir de tension de dissociation sensible, et, dès que cette température est atteinte, il commence à se volatiliser du chlorhydrate d'ammoniaque.

En résumé, on a préparé, en se servant de l'ammoniac liquéfié, le composé $CuCl^2\,6\,AzH^3$; ce corps est dissociable en $2\,AzH^3$ et en un autre chlorure dont l'existence n'avait pas encore été indiquée, $CuCl^2\,4\,AzH^3$. $CuCl^2\,4\,AzH^3$ est dissociable à son tour en $2\,AzH^3$ et $CuCl^2\,2\,AzH^3$. Voyons maintenant les propriétés et les chaleurs de formation de ces différents corps.

PROPRIÉTÉS ET CHALEUR DE FORMATION DES CHLORURES CUPROAMMONIQUES ANHYDRES.

I. $CuCl^2 2 AzH^3$:

$$\begin{array}{ccccc} H^3Az & - & Cu & - & AzH^3 \\ | & & & & | \\ Cl & & & & Cl \end{array}$$

Ce corps est une poudre d'une couleur verte. Traité par l'eau, il donne un précipité d'oxychlorure et une liqueur bleue limpide qui contient du chlorure cuproammonique et du chlorhydrate d'ammoniaque. Sa chaleur de formation a été déterminée par deux procédés : 1° par dissolution dans l'ammoniaque; 2° par dissolution dans l'acide chlorhydrique.

Chaleur de formation :

A. PREMIER PROCÉDÉ : *Dissolution dans l'ammoniaque.* — On a trouvé :

$CuCl^2 2 AzH^3$ sol. + $6 AzH^3$ diss. ($1^{mol} = 2^l$)
= $CuCl^2 8 AzH^3$ diss. (dans 12^l)..................... $+3^{Cal},3$

à la température de 17°.

On peut former les deux cycles :

Premier cycle.

$CuCl^2$ sol. + $2 AzH^3$ gaz = $CuCl^2 2 AzH^3$ sol. + x,

$CuCl^2 2 AzH^3$ sol. + $6 AzH^3$ diss. ($1^{mol} = 2^l$)
= $CuCl^2 8 AzH^3$ diss. (dans 12^l)..................... $+3^{Cal},3$

Second cycle.

	Cal
$2 AzH^3$ gaz + eau = $2 AzH^3$ diss...........	+17,55
$CuCl^2$ sol. + eau = $CuCl^2$ diss.............	+11,1 (Thomsen)
$CuCl^2$ diss. ($1^{mol} = 4^l$)	
+ $8 AzH^3$ diss. ($1^{mol} = 1^l$)	
= $CuCl^2 8 AzH^3$ diss. (dans 12^l)..........	+20,2

De l'équation

$$x + 3^{Cal},3 = 11^{Cal},1 + 17^{Cal},55 + 20^{Cal},2,$$

on tire

$$x = 45^{Cal},55$$ [1].

B. Second procédé : *Dissolution dans l'acide chlorhydrique.* — On a trouvé :

$CuCl^2\,2AzH^3$ sol. + $2HCl$ diss. ($1^{mol} = 4^l$)
 = $CuCl^2\,2AzH^4Cl$ diss. ($1^{mol} = 8^l$)................ $+7^{Cal},95$

à la température de 17°.

On peut encore former les deux cycles :

Premier cycle.

$CuCl^2$ sol. + $2AzH^3$ gaz = $CuCl^2\,2AzH^3$ sol. + x.

$CuCl^2\,2AzH^3$ sol. + $2HCl$ diss. ($1^{mol} = 4^l$)
 = $CuCl^2\,2AzH^4Cl$ diss. ($1^{mol} = 8^l$)................ $+7^{Cal},95$

Second cycle.

	Cal
$CuCl^2$ sol. + eau = $CuCl^2$ diss.	+ 11,1
$2AzH^3$ gaz + eau = $2AzH^3$ diss.	+ 17,55
$2AzH^3$ diss. + $2HCl$ diss. = $2AzH^4Cl$ diss.	+ 24,9
$CuCl^2$ diss. + $2AzH^4Cl$ diss. = $CuCl^2\,2AzH^4Cl$ diss.	+ 0,0

L'équation

$$x + 7^{Cal},95 = 11^{Cal},1 + 17^{Cal},55 + 24^{Cal},9$$

donne $x = 45^{Cal},60$.

II. $CuCl^2\,4AzH^3$:

```
H⁴Az           AzH⁴
  |              |
H²Az — Cu — AzH².
  |              |
  Cl             Cl
```

C'est un corps bleu soluble dans une petite quantité d'eau; la dissolution laisse déposer un précipité d'hydrate cuivrique quand on l'étend.

(1) Il y a lieu de remarquer que la quantité de chaleur dégagée n'est pas égale à la variation d'énergie du système. Pour avoir cette variation d'énergie, il faudrait tenir compte du travail fourni par le milieu extérieur.

Chaleur de formation :

Premier procédé : *Dissolution dans l'ammoniaque.*

$CuCl^2\,4\,AzH^3$ sol. + $8\,AzH^3$ diss. ($1^{mol} = 2^l$)
  = $CuCl^2\,12\,AzH^3$ diss. (dans 16^l) .... $-5^{Cal},5$

à la température de 22°.

$CuCl^2$ diss. ($1^{mol} = 4^l$) + $12\,AzH^3$ diss. ($1^{mol} = 1^l$)
  = $CuCl^2\,12\,AzH^3$ diss. (dans 16^l) .... $+20^{Cal},5$

ce qui conduit à

$CuCl^2$ sol. + $4\,AzH^3$ gaz = $CuCl^2\,4\,AzH^3$ sol. .... $+72^{Cal},06$

Second procédé : *Dissolution dans l'acide chlorhydrique.*

$CuCl^2\,4\,AzH^3$ sol. + $4\,HCl$ diss.
  = $CuCl^2$ diss. + $4\,AzH^4Cl$ diss .... $+25^{Cal},18$

à la température de 24°.

Le mélange de $CuCl^2$ diss. et de AzH^4Cl diss. ne produit aucun phénomène thermique appréciable. On arrive à

$CuCl^2$ sol. + $4\,AzH^3$ gaz = $CuCl^2\,4\,AzH^3$ sol .... $+72^{Cal},08$

Pour faire le calcul, j'ai pris comme chaleur de neutralisation de l'ammoniaque dissoute par l'acide chlorhydrique dissous $12^{Cal},80$, nombre que j'ai trouvé pour cette réaction à la température de 24° à laquelle ont été faites les expériences.

III. $CuCl^2\,6\,AzH^3$:

$$\begin{array}{ccccc} (H^4Az)^2 & & & & (AzH^4)^2 \\ \| & & & & \| \\ HAz & - & Cu & - & AzH. \\ | & & & & | \\ Cl & & & & Cl \end{array}$$

C'est un corps bleu; contrairement aux indications de Rose qui a dû obtenir un produit contenant un peu d'eau,

on tir de quand il est absolument anhydre une couleur peu intense très différente de la couleur bleu sombre sels cuproammoniques en solution aqueuse. Il est soluble dans l'eau; la dissolution très étendue laisse déposer un précipité d'hydrate cuivrique. Il n'est pas soluble dans le gaz ammoniac liquéfié : en effet, ce liquide reste parfaitement incolore quand il est en contact avec du chlorure cuproammonique; de plus, quelques milligrammes de chlorure cuivrique mis en présence de plusieurs centimètres cubes d'ammoniac liquéfié se colorent en bleu, mais ne disparaissent pas. On ne peut donc espérer obtenir un chlorure cuproammonique à l'état cristallisé en se servant de l'ammoniac anhydre comme dissolvant.

Chaleur de formation :

Comme on ne peut préparer ce corps qu'en petite quantité par l'emploi de l'ammoniac liquéfié, il est plus commode et plus exact pour avoir sa chaleur de formation de se servir du mélange de $CuCl^2\,6AzH^3$ et de $CuCl^2\,4AzH^3$ qu'on obtient par l'action du gaz ammoniac sur le chlorure cuivrique anhydre.

$$CuCl^2\,5,3AzH^3 \text{ sol.} + 6,7AzH^3 \text{ diss.} \; (6,7AzH^3 = 16^l)$$
$$= CuCl^2\,12AzH^3 \text{ diss. (dans } 16^l) \ldots\ldots \quad -8^{Cal},20$$

à la température de 12°. On tire de là

$$CuCl^2 \text{ sol.} + 5,3AzH^3 \text{ gaz} = CuCl^2\,5,3AzH^3 \text{ sol.} \ldots \quad +86^{Cal},5$$

A partir de $CuCl^2\,4AzH^3$, la quantité de chaleur dégagée est proportionnelle à la quantité d'ammoniac fixée. Par suite :

$$CuCl^2 \text{ sol.} + 6AzH^3 \text{ gaz} = CuCl^2\,6AzH^3 \text{ sol.} \ldots \quad +94^{Cal},3$$

Un autre composé de formule $CuCl^2\,5,20AzH^3$ a conduit au nombre $94^{Cal},6$.

Les chaleurs de formation des chlorures cuproammo-

niques à partir de $CuCl^2$ sol. et de AzH^3 gaz sont : pour $CuCl^2\,6\,AzH^3$, $94^{Cal},5$; pour $CuCl^2\,4\,AzH^3$, $72^{Cal},1$; pour $CuCl^2, 2\,AzH^3$, $45^{Cal},5$. La chaleur de fixation des deux premières molécules d'ammoniaque est de $45^{Cal},5$; celle des deux suivantes de $26^{Cal},6$; celle des deux dernières de $22^{Cal},4$. Les dégagements de chaleur vont en décroissant en même temps que les tensions de dissociation des produits formés ont des valeurs de plus en plus grandes à une température déterminée. Isambert avait déjà fait la même observation sur un assez grand nombre de composés du même genre à la suite de ses recherches sur la dissociation des chlorures ammoniacaux.

M. Matignon a indiqué en outre (*Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 103) que, pour tous les chlorures ammoniacaux étudiés, il existe un rapport sensiblement constant entre les chaleurs de combinaison Q de 1^{mol} d'ammoniaque et les températures absolues T correspondant à une même pression de dissociation. Si l'on prend pour T la température à laquelle la tension de dissociation devient égale à la pression de 760^{mm} de mercure, le rapport $\frac{Q}{T}$ reste compris entre 0,031 et 0,033. Les chlorures cuproammoniques fournissent une vérification nouvelle de cette relation. $CuCl^2\,4\,AzH^3$ par exemple est dissociable en $CuCl^2\,2\,AzH^3$ et $2\,AzH^3$; la chaleur de fixation de chacune des 2^{mol} d'ammoniaque est de $13^{Cal},3$; la température absolue de dissociation sous la pression atmosphérique est à peu près $273^\circ + 135^\circ = 408^\circ$. Le rapport $\frac{Q}{T}$ correspondant est $\frac{13,3}{408} = 0,032$. Pour $CuCl^2\,6\,AzH^3$, le même rapport est $\frac{11,2}{363} = 0,031$ environ.

Si nous cherchons maintenant quels sont les chlorures ammoniacaux dont les chaleurs de formation se rapprochent le plus de celles des chlorures cuproammoniques, nous

devons remarquer les chlorures de zinc, étudiés par Isambert.

	Chaleurs de formation.		Chaleurs de formation.
	Cal		Cal
$ZnCl^2 2AzH^3$	44,2	$CuCl^2 2AzH^3$	45,5
$ZnCl^2 4AzH^3$	68,0	$CuCl^2 4AzH^3$	72,1
$ZnCl^2 6AzH^3$	90,0	$CuCl^2 6AzH^3$	94,5

On verra que l'analogie se poursuit entre les autres dérivés ammoniacaux des sels de zinc et ceux des sels de cuivre. Il y a lieu cependant d'observer dès maintenant qu'aucun chlorure cuproammonique ne paraît correspondre au sel de zinc : $ZnCl^2 AzH^3$. Les dérivés ammoniacaux des autres chlorures de la série magnésienne ont été moins étudiés.

CHAPITRE III.

Sulfates cuproammoniques anhydres.

Après les chlorures cuproammoniques anhydres, nous devons étudier les sulfates. Il importe en effet de rechercher si les sulfates sont formés avec les mêmes dégagements de chaleur que les chlorures pour pouvoir étendre aux sels cuproammoniques solides la théorie qui a été faite sur les sels dissous et être en droit de regarder ces composés comme constitués par des radicaux complexes.

PRÉPARATION DES SULFATES CUPROAMMONIQUES ANHYDRES.

Les mêmes auteurs qui ont signalé l'existence de combinaisons du chlorure cuivrique avec le gaz ammoniac ont fait connaître celle de combinaisons analogues formées par le sulfate de cuivre. Rose a indiqué qu'en faisant passer un courant de gaz ammoniac sur du sulfate de cuivre anhydre, on obtient le corps $SO^4Cu\,5AzH^3$. Kane a montré que ce sel préparé à la température ordinaire perd de l'ammoniaque quand on le chauffe et laisse pour résidu $SO^4Cu\,2AzH^3$.

Ce dernier, chauffé à son tour, perd encore d'après Kane 1^{mol} de gaz ammoniac et donne le composé SO^4CuAzH^3 qui avait été déjà signalé par Graham comme résultat de l'action du gaz ammoniac sur le sulfate de cuivre à température élevée.

L'étude que j'ai faite des sulfates cuproammoniques est tout à fait parallèle à celle des chlorures. Je me suis encore proposé d'abord de préparer le composé stable à la température ordinaire sous une pression de gaz ammoniac égale à une atmosphère, puis d'obtenir à partir de ce corps par des dissociations effectuées méthodiquement tous les autres sulfates cuproammoniques. J'ai pu en suivant cette voie déterminer avec précision les conditions de formation des corps déjà connus, ce qui n'avait pas été fait; et en outre trouver un sel nouveau bien défini qui avait échappé aux premiers expérimentateurs : le sulfate à 4^{mol} d'ammoniaque $SO^4Cu4AzH^3$ correspondant à $CuCl^24AzH^3$.

J'ai examiné en premier lieu l'action du gaz ammoniac sur le sulfate de cuivre anhydre. La réaction est au commencement très vive; le sel blanc prend immédiatement la teinte bleue des sulfates $SO^4Cu4AzH^3$ et $SO^4Cu5AzH^3$ sans passer par la couleur verte des sels SO^4CuAzH^3 et $SO^4Cu2AzH^3$. Mais, comme pour le chlorure, l'absorption ne tarde pas à se ralentir. J'ai fait passer pendant 6 heures un courant de gaz ammoniac sur du sulfate de cuivre bien exempt d'eau; le produit obtenu a présenté la composition $SO^4Cu4,8AzH^3$. Il faudrait que le courant fût prolongé pendant un temps très long pour que la saturation fût atteinte. L'emploi de l'ammoniac liquéfié est plus avantageux. L'ammoniac liquéfié qui a été employé était resté pendant plusieurs jours en contact avec de la potasse récemment fondue : il avait ainsi perdu ses dernières traces d'eau. Il venait distiller sur du sulfate de cuivre desséché dans le tube même où se faisait l'opération. Quand la quantité d'ammoniac condensé était devenue suffisante, on laissait le tube revenir à la température ordinaire.

L'ammoniac en excès se dégageait sur la cuve à mercure. Le composé restant dans le tube avait pour composition $SO^4Cu\,5\,AzH^3$.

$SO^4Cu\,5\,AzH^3$. — *Analyse :*

	Trouvé pour 100.	Calculé.
AzH^3......	35,51; 35,66; 34,77	34,83

C'est encore ce même sel qu'on a obtenu en maintenant la température à — 30° pendant l'évaporation de l'ammoniac non combiné.

La dissociation de $SO^4Cu\,5\,AzH^3$ a été étudiée comme celle de $CuCl^2\,6\,AzH^3$; on a trouvé que ce corps est dissociable en $SO^4Cu\,4\,AzH^3$ et AzH^3; la tension de dissociation devient égale à la pression atmosphérique vers 90°. $SO^4Cu\,4\,AzH^3$ est dissociable à son tour en $SO^4Cu\,2\,AzH^3$ et $2\,AzH^3$; la tension de dissociation devient égale à la pression atmosphérique vers 150°. D'après ces données, on prépare $SO^4Cu\,4\,AzH^3$ soit en chauffant $SO^4Cu\,5\,AzH^3$ dans une atmosphère d'ammoniac à une température comprise entre 90° et 150°, soit en faisant passer un courant de gaz ammoniac sur du sulfate de cuivre anhydre porté à une température comprise entre les mêmes limites. Semblablement, $SO^4Cu\,2\,AzH^3$ peut être obtenu en chauffant $SO^4Cu\,4\,AzH^3$ un peu au-dessus de 150° dans une atmosphère d'ammoniac ou encore en dirigeant pendant un temps suffisamment long un courant de gaz ammoniac sur du sulfate de cuivre dans les mêmes conditions de température.

Voici les analyses des échantillons de ces corps qui ont servi aux expériences calorimétriques.

$SO^4Cu\,4\,AzH^3$. — *Analyse :*

	Trouvé pour 100.	Calculé.
AzH^3............	29,59; 29,79	29,95
Cu..............	27,77	27,90
SO^4.............	41,97; 41,91	42,14

$SO^4Cu\,2AzH^3$. — *Analyse :*

	Trouvé pour 100.	Calculé.
AzH^3............	17,66; 17,69	17,61
Cu..............	32,45	32,82
SO^4.............	49,45; 49,52	49,56

Si l'on chauffe davantage le corps $SO^4Cu\,2AzH^3$ dans une atmosphère d'ammoniac, la réaction change de nature; comme pour le chlorure cuproammonique correspondant, il y a destruction de la molécule. Dès 280°, du sulfate d'ammoniaque commence à se sublimer sur les parties froides du vase. Mais on peut produire la dissociation en faisant le vide. Chauffé à 260° dans le vide fourni par une bonne trompe à eau, le composé $SO^4Cu\,2AzH^3$ se dissocie, dégage de l'ammoniac et laisse au bout d'un temps suffisant le corps SO^4CuAzH^3.

SO^4CuAzH^3. — *Analyse.*

	Trouvé pour 100.	Calculé.
AzH^3.............	9,78; 9,81	9,65
Cu................	35,77	35,99
SO^4...............	54,33	54,36

Ce sulfate cuproammonique maintenu à 260° dans le vide de la trompe à eau reste inaltéré.

En résumé, les différents sulfates cuproammoniques ont pour formules

SO^4CuAzH^3, $SO^4Cu\,2AzH^3$, $SO^4Cu\,4AzH^3$, $SO^4Cu\,5AzH^3$.

Nous allons examiner maintenant leurs propriétés et leurs chaleurs de formation.

PROPRIÉTÉS ET CHALEURS DE FORMATION DES SULFATES CUPROAMMONIQUES ANHYDRES.

I. SO^4CuAzH^3 :

$$\begin{array}{ccc} Cu & — & AzH^3. \\ & \diagdown SO^4 \diagup & \end{array}$$

C'est une poudre verte qui donne avec l'eau un précipité de sulfate basique de cuivre.

Chaleur de formation. — On a déterminé la chaleur de formation de ce composé en le dissolvant dans l'ammoniaque aqueuse. On a fait deux mesures : l'une par dissolution dans la liqueur $27\,AzH^3 = 18^l$, l'autre par dissolution dans $7\,AzH^3 = 8^l$.

Première détermination.

$SO^4Cu\,AzH^3$ sol. + $27\,AzH^3$ diss. ($27\,AzH^3 = 18^l$)
= $SO^4Cu\,28\,AzH^3$ diss. (dans 18^l) .... $+22^{Cal},08$

à la température de 19°.

D'autre part

SO^4Cu diss. ($1^{mol} = 4^l$) + $28\,AzH^3$ diss. ($2^{mol} = 1^l$)
= $SO^4Cu\,28\,AzH^3$ diss. (dans 18^l) .... $+21^{Cal},0$

à la température de 15°.

On tire de là :

SO^4Cu sol. + AzH^3 gaz = $SO^4Cu\,AzH^3$ sol .... $+23^{Cal},47$

Seconde détermination.

$SO^4Cu\,AzH^3$ sol. + $7\,AzH^3$ diss. ($7\,AzH^3 = 8^l$)
= $SO^4Cu\,8\,AzH^3$ diss. (dans 8^l) .... $+21^{Cal},75$

à la température de 18°. Comme

SO^4Cu diss. ($1^{mol} = 4^l$) + $8\,AzH^3$ diss. ($2^{mol} = 1^l$)
= $SO^4Cu\,8\,AzH^3$ diss. (dans 8^l) .... $+20^{Cal},7$

on est conduit à

SO^4Cu sol. + AzH^3 gaz = $SO^4Cu\,AzH^3$ sol .... $+23^{Cal},50$

II. $SO^4Cu\,2\,AzH^3$:

$H^3Az — Cu — AzH^3$, les deux AzH^3 reliés à SO^4.

C'est comme $SO^4Cu\,AzH^3$ une poudre verte qui donne avec l'eau un précipité de sulfate basique.

Chaleur de formation :

Première détermination.

$SO^4Cu\,2\,AzH^3$ sol. + $26\,AzH^3$ diss. ($26\,AzH^3 = 18^l$)
= $SO^4Cu\,28\,AzH^3$ diss. (dans 18^l) .... $+11^{Cal},02$

à la température de 18°, d'où

SO^4Cu sol. + $2AzH^3$ gaz = $SO^4Cu2AzH^3$ sol ...... $+43^{Cal},30$

Seconde détermination.

$SO^4Cu2AzH^3$ sol. + $6AzH^3$ diss. ($6AzH^3 = 8^l$)
= $SO^4Cu8AzH^3$ diss. (dans 8^l) .... $+10^{Cal},92$

à la température de 16°, d'où

SO^4Cu sol. + $2AzH^3$ gaz = $SO^4Cu2AzH^3$ sol. ..... $+43^{Cal},14$

III. $SO^4Cu4AzH^3$:

```
H⁴Az         AzH⁴
  |            |
H²Az — Cu — AzH².
    \        /
      SO⁴
```

Ce corps est une poudre d'une couleur bleu violet moins intense que celle des dissolutions des sels cupro-ammoniques. Il est soluble dans une petite quantité d'eau; la solution laisse déposer un précipité de sulfate basique quand on l'étend.

Chaleur de formation :

Première détermination.

$SO^4Cu4AzH^3$ sol. + $24AzH^3$ diss. ($24AzH^2 = 18^l$)
= $SO^4Cu28AzH^3$ diss. (dans 18^l)................. $-1^{Cal},82$

à la température de 15°, d'où

SO^4Cu sol. + $4AzH^3$ gaz = $SO^4Cu4AzH^3$ sol...... $+73^{Cal},74$

Seconde détermination.

$SO^4Cu4AzH^3$ sol. + $4AzH^3$ diss. ($1^{mol} = 2^l$)
= $SO^4Cu8AzH^3$ diss. (dans 8^l) .... $-2^{Cal},10$

à la température de 15°, d'où

SO^4Cu sol. + $4AzH^3$ gaz = $SO^4Cu4AzH^3$ sol. ..... $+73^{Cal},70$

IV. $SO^4Cu5AzH^3$:

$$\begin{array}{ccccc} (H^4Az) & & & & (AzH^4)^2 \\ | & & & & \| \\ H^2Az & — & Cu & — & AzH. \\ & \searrow & SO^4 & \nearrow & \end{array}$$

C'est une poudre d'une couleur bleu violet semblable à celle de $SO^4Cu\,4AzH^3$. Contrairement aux indications de Rose, la nuance de ce composé diffère assez de celle du chlorure $CuCl^2\,6AzH^3$. Les corps $SO^4Cu\,5AzH^3$ et $CuCl^2\,6AzH^3$ prennent tous deux, quand ils contiennent un peu d'eau, la teinte bleu sombre des dissolutions des sels cuproammoniques; mais, quand ils sont parfaitement anhydres, leurs couleurs sont beaucoup moins foncées et elles diffèrent l'une de l'autre. $SO^4Cu\,5AzH^3$ est soluble dans l'eau; la dissolution étendue laisse déposer un précipité de sulfate basique. Comme $CuCl^2\,6AzH^3$, il est insoluble dans le gaz ammoniac liquéfié; l'ammoniac liquéfié en contact avec le sulfate cuproammonique reste parfaitement incolore; de plus, quelques milligrammes de sulfate de cuivre en présence de plusieurs centimètres cubes d'ammoniac liquéfié se colorent en bleu mais ne se dissolvent pas.

Chaleur de formation. — L'emploi de l'ammoniac liquéfié ne permettant d'obtenir le corps $SO^4Cu\,5AzH^3$ qu'en petite quantité, on s'est servi pour déterminer la chaleur de formation de ce composé du mélange de $SO^4Cu\,5AzH^5$ et de $SO^4Cu\,4AzH^3$ qu'on obtient par l'action à froid du gaz ammoniac sur le sulfate de cuivre anhydre.

$SO^4Cu\,4,8\,AzH^3$ sol. + $23,2\,AzH^3$ diss. ($23,2\,AzH^3 = 18^l$)
 $= SO^4Cu\,28\,AzH^3$ diss. (dans 18^l)................ $-6^{Cal},35$

à la température de 19°, d'où

SO^4Cu sol. + $4,8\,AzH^3$ gaz $= SO^4Cu\,4,8\,AzH^3$ sol... $+85^{Cal},1$

A partir de $SO^4Cu\,4\,AzH^3$ la quantité de chaleur dégagée est proportionnelle à la quantité d'ammoniac fixée; par suite :

SO^4Cu sol. + $5\,AzH^3$ gaz = $SO^4Cu\,5\,AzH^3$ sol. . . . . . $+87^{Cal},95$

Un autre composé $SO^4Cu\,4,72\,AzH^3$ a conduit au nombre $88^{Cal},30$.

Les chaleurs de formation des sulfates cuproammoniques permettent de calculer les dégagements de chaleur correspondant à la fixation successive des différentes molécules d'ammoniaque. On trouve :

	Cal
SO^4Cu sol. + AzH^3 gaz = $SO^4Cu\,AzH^3$ sol.	$+23,50$
$SO^4Cu\,AzH^3$ sol. + AzH^3 gaz = $SO^4Cu\,2\,AzH^3$ sol.	$+19,70$
$SO^4Cu\,2\,AzH^3$ sol. + $2\,AzH^3$ gaz	
= $SO^4Cu\,4\,AzH^3$ sol	$+15,25\times 2$
$SO^4Cu\,4\,AzH^3$ sol. + AzH^3 gaz = $SO^4Cu\,5\,AzH^3$ sol.	$+14,30$

Comme pour les chlorures cuproammoniques et les autres composés du même genre, les dégagements de chaleur vont en décroissant; en même temps, les pressions de dissociation des produits formés sont de plus en plus élevées à la même température.

L'analogie qui a été observée entre les dérivés ammoniacaux du chlorure cuivrique et ceux du chlorure de zinc se poursuit entre les dérivés des sulfates. C'est ainsi que le sulfate de zinc saturé de gaz ammoniac à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique donne le composé $SO^4Zn\,5\,AzH^3$ (Rose) correspondant à $SO^4Cu\,5\,AzH^3$; les produits de dissociation de $SO^4Zn\,5\,AzH^3$ n'ont pas été étudiés. Les autres composés ammoniacaux des sels de la série magnésienne paraissent présenter des ressemblances moins grandes avec les sels cuproammoniques; les sulfates de cadmium et de nickel, par exemple, fournissent $SO^4Cd\,6\,AzH^3$ et $SO^4Ni\,6\,AzH^3$.

COMPARAISON DES CHLORURES ET DES SULFATES CUPROAMMONIQUES.

Nous pouvons maintenant comparer les chaleurs de formation des chlorures et des sulfates cuproammoniques et vérifier l'existence de radicaux complexes dans les molécules de ces sels : c'était là le but principal de ce travail. Remarquons d'abord que le chlorure cuivrique se combine avec 2^{mol}, 4^{mol} et 6^{mol} d'ammoniaque, le sulfate avec 1^{mol}, 2^{mol}, 4^{mol} et 5^{mol}. On ne peut évidemment rapprocher, pour constater l'existence de radicaux complexes, que les chlorures et les sulfates cuproammoniques de même formule, c'est-à-dire $CuCl^2\,2\,AzH^3$ et $SO^4Cu\,2\,AzH^3$, $CuCl^2\,4\,AzH^3$ et $SO^4Cu\,4\,AzH^3$. Or $CuCl^2\,2\,AzH^3$ et $SOCu\,2\,AzH^3$ sont formés à partir de l'ammoniaque et du sel cuivrique avec des dégagements de chaleur respectifs de $45^{Cal},5$ et $43^{Cal},2$; $CuCl^2\,4\,AzH^3$ et $SO^4Cu\,4\,AzH^3$ avec des dégagements de $72^{Cal},1$ et $73^{Cal},7$. Les chaleurs de formation des deux sulfates à partir du sel cuivrique et de l'ammoniaque sont sensiblement égales à celles des deux chlorures (1). D'après les lois thermochimiques des substitutions on doit admettre l'existence dans ces sels des radicaux complexes $Cu\,2\,AzH^3$ et $Cu\,4\,AzH^3$. L'hypothèse que nous avions émise se trouve pleinement confirmée par l'expérience.

Par analogie, on regardera les corps SO^4CuAzH^3, $SO^4Cu\,5\,AzH^3$, $CuCl^2\,6\,AzH^3$ comme renfermant les groupements $CuAzH^3$, $Cu\,5\,AzH^3$, $Cu\,6\,AzH^3$. La vérification directe de l'existence de ces groupements ne peut se

(1) Ainsi qu'on l'a déjà fait observer, il faudrait, pour avoir les variations d'énergie, tenir compte des travaux fournis par le milieu extérieur. Mais les travaux extérieurs sont évidemment les mêmes dans la combinaison d'un même nombre de molécules de gaz ammoniac avec deux sels cuivriques quelconques. Il n'y a par suite pas lieu de s'en préoccuper dans la comparaison des énergies de formation de deux sels cuproammoniques renfermant le même nombre de molécules d'ammoniaque.

déduire des expériences thermochimiques qui ont été faites, puisque chacun d'eux forme soit un sulfate, soit un chlorure, mais ne constitue pas à la fois les deux sels; elle résulterait de l'examen d'autres sels cuproammoniques renfermant aussi 1^{mol}, 3^{mol} ou 5^{mol} d'ammoniaque.

Dans l'état dissous l'interprétation des expériences s'est trouvée compliquée par la dissociation partielle des sels cuproammoniques. Pour les sels solides, cette complication n'existe plus; aussi les expériences sont-elles peut-être plus concluantes, bien que la concordance soit un peu moins exacte.

On trouvera d'ailleurs que cette concordance est encore très satisfaisante si l'on se rappelle que la loi des modules s'applique beaucoup moins bien à l'état solide qu'à l'état dissous. La vérification de cette loi qui est fournie par les sels cuproammoniques est une des plus nettes qui soit connue; ainsi qu'on l'a déjà indiqué, la raison en est probablement dans la grande analogie que ces sels doivent présenter entre eux et avec les sels de cuivre.

De même que les chaleurs de formation des chlorures cuproammoniques et celles des sulfates correspondants à partir du sel cuivrique et de l'ammoniaque sont presque égales, les températures auxquelles les tensions de dissociation de ces corps sont les mêmes paraissent être très voisines. Les tensions de dissociation de $SO^4Cu\,4AzH^3$ et de $CuCl^2\,4AzH^3$ atteignent la valeur de la pression atmosphérique respectivement vers 150° et 135°; celles de $SO^4Cu\,5AzH^3$ et $CuCl^2\,6AzH^3$ toutes deux vers 90°. Les courbes de dissociation doivent être très rapprochées sur toute leur étendue. La nature du radical acide paraît n'exercer qu'une influence secondaire sur les scissions des groupements cuproammoniques. Il existe, il est vrai, une différence pour $CuCl^2\,2AzH^3$ et $SO^4Cu\,2AzH^3$; mais c'est par suite d'une réaction plus complexe qui amène la destruction de la molécule et qui se produit à tempéra-

ture moins élevée pour le chlorure que pour le sulfate.

Il serait étonnant que les relations trouvées à propos des sels cuproammoniques soient spéciales à ces composés et ne s'appliquent pas au moins aux dérivés des autres sels de la série magnésienne. Malheureusement, si les dérivés ammoniacaux des chlorures ont été très étudiés, d'abord par Isambert et à sa suite par un grand nombre d'expérimentateurs (MM. Joannis, Miller, Jarry, Tassilly, Bonnefoi, Baud), ceux des sulfates et des autres sels ont jusqu'ici attiré très peu l'attention des chimistes. Je me propose d'instituer sur ces corps de nouvelles expériences pour pouvoir fonder une théorie générale.

RADICAUX CUPROAMMONIQUES.

Nous avons montré que les sels cuproammoniques sont constitués par des radicaux complexes. Quelles sont maintenant les formules qu'il convient d'attribuer à ces radicaux pour représenter leur constitution? Nous quittons ici le terrain des faits pour celui de l'hypothèse. Les formules qui paraissent les plus naturelles ont déjà été développées; construites par analogie avec les formules correspondantes des sels d'ammoniaques substituées organiques, elles se déduisent de la formule de l'ammonium par substitution du cuivre et de groupements $\mathrm{AzH^4}$ aux atomes d'hydrogène. On s'en est servi pour classer les sels obtenus. Mais ce ne sont pas les seules possibles; il en existe d'autres capables de satisfaire aux conditions de valence. On peut par exemple continuer à écrire les radicaux $\mathrm{CuAzH^3}$ et $\mathrm{Cu\,2AzH^3}$

$$-\mathrm{Cu}-\underset{|}{\mathrm{Az}}\mathrm{H}^3 \quad \text{et} \quad \mathrm{H}^3\underset{|}{\mathrm{Az}}-\mathrm{Cu}-\underset{|}{\mathrm{Az}}\mathrm{H}^3,$$

mais attribuer au radical $\mathrm{Cu\,4AzH^3}$ le symbole

$$\begin{array}{ccccc} | & & & & | \\ \mathrm{H^3Az} & & & & \mathrm{AzH^3} \\ | & & & & | \\ \mathrm{H^3Az} & - & \mathrm{Cu} & - & \mathrm{AzH^3}, \end{array}$$

au radical $Cu\,5\,AzH^3$ le symbole

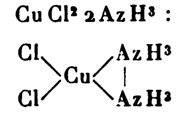
$$\begin{array}{ccc} & & | \\ & & AzH^3 \\ | & & | \\ H^3Az & & AzH^3 \\ | & & | \\ H^3Az & - \; Cu \; - & AzH^3, \end{array}$$

etc. Le chlorure $CuCl^2\,6\,AzH^3$ par exemple sera représenté dans cette notation par

$$\begin{array}{ccc} Cl & & Cl \\ | & & | \\ H^3Az & & AzH^3 \\ | & & | \\ H^3Az & & AzH^3 \\ | & & | \\ H^3Az & - \; Cu \; - & AzH^3. \end{array}$$

Si l'on suppose que le cuivre est tétravalent on pourra encore proposer un autre système ; écrire

$CuCl^2\,2\,AzH^3$:



$CuCl^2\,4\,AzH^3$:

$$\begin{array}{ccc} & & AzH^3 \\ Cl & & | \\ & \rangle Cu \langle & AzH^3 \\ Cl & & | \\ & & AzH^3 \\ & & | \\ & & AzH^3 \end{array}$$

$SO^4Cu\,5\,AzH^3$:

$$\begin{array}{cc} & AzH^3 \\ & | \\ & AzH^3 \\ & | \\ SO^4 = Cu \langle & AzH^3 \\ & | \\ & AzH^3 \\ & | \\ & AzH^3 \end{array}$$

etc., en considérant toujours l'azote comme pentavalent. Ces dernières formules sont tout à fait semblables à celles

que Würtz a indiquées pour les hydrates. Würtz a en effet émis l'idée de représenter le sulfate de cuivre cristallisé $SO^4Cu\,5\,H^2O$ par le symbole

$$SO^4 = Cu \left\langle \begin{array}{l} OH^2 \\ | \\ OH^2 \\ | \\ OH^2 \\ | \\ OH^2 \\ | \\ OH^2 \end{array} \right.$$

dans lequel le cuivre et l'oxygène sont regardés comme tétravalents.

Mais toutes ces constructions ne sont que des hypothèses sans point d'appui expérimental. Les formules développées au début de ce travail paraissent préférables, parce qu'elles possèdent l'avantage de faire entrer dans des types analogues les dérivés ammoniacaux des sels métalliques et les sels d'ammoniaques substituées organiques.

Je me suis d'ailleurs proposé d'établir l'existence de radicaux complexes, mais non de déterminer avec certitude la meilleure formule de ces radicaux.

COMPARAISON DES SELS CUPROAMMONIQUES ET DES SELS BASIQUES. — Certains chimistes regardent les sels basiques comme constitués par l'union des acides avec les oxydes métalliques condensés. L'oxychlorure $Cu\,Cl^2\,3\,Cu\,O$, par exemple, serait un sel de l'oxyde condensé $Cu^4\,O^3\,(OH)^2$. On montre facilement par un raisonnement analogue à celui qui a été fait pour les sels cuproammoniques que, dans cette hypothèse, les différents sels basiques d'un même métal renfermant le même nombre d'atomes de métal devraient être formés à partir du sel neutre et de l'oxyde avec des dégagements de chaleur très voisins. Si les sels basiques du cuivre de formule $Cu\,R\,3\,Cu\,O$ (R étant un radical acide divalent) étaient les sels de l'oxyde condensé $Cu^4\,O^3\,(OH)^2$, ils devraient être formés à partir de l'oxyde de cuivre et

du sel CuR solide avec des dégagements de chaleur sensiblement égaux. Les expériences sont encore trop peu nombreuses, et surtout les phénomènes thermiques observés sont en général trop faibles pour permettre de résoudre la question.

COMPARAISON DES COMPOSÉS AMMONIACAUX ET DES HYDRATES.

Parmi les théories émises sur la constitution des dérivés ammoniacaux, la plus généralement adoptée consiste à regarder ces composés comme analogues aux hydrates des sels métalliques. Cette idée est très ancienne, elle a déjà été exprimée par Rose en 1830; depuis, elle a été signalée par beaucoup d'autres expérimentateurs. Voici ce que dit Rose sur ce sujet (*Annales de Poggendorff*, t. XX, p. 155) : « Des faits mentionnés dans ce travail, il ressort que beaucoup de sels métalliques peuvent se combiner à l'ammoniac, tandis que d'autres qui présentent avec eux de grandes analogies n'absorbent nullement l'ammoniac. Ainsi le sulfate de manganèse s'unit à l'ammoniac, tandis que le sulfate de magnésium qui en est si voisin ne se combine nullement à l'ammoniac; de même, le chlorure de calcium et le chlorure de strontium absorbent de grandes quantités d'ammoniac, pendant que le chlorure de baryum n'en absorbe aucune trace. Il résulte en outre des expériences précédentes que quand un sel anhydre s'unit à l'ammoniac, il le fait toujours dans des proportions déterminées, mais que des sels qui ont des propriétés tout à fait semblables se combinent à l'ammoniac, tantôt dans les mêmes proportions et tantôt dans des proportions différentes, si bien que l'ammoniac ne s'unit pas aux sels anhydres, suivant une loi qui permettait de fixer *a priori* la constitution des composés formés. L'ammoniac se comporte vis-à-vis des sels anhydres comme une base très faible; de presque tous, il se sépare, soit pour la plus grande partie, soit complètement, par exposition à l'air

ou par une très faible élévation de température. Seules, les combinaisons du chlorure et du bromure mercuriques avec l'ammoniac font exception et ne perdent pas d'ammoniac sous l'influence de la chaleur, à cause de quoi elles doivent être placées dans une autre classe de combinaisons ammoniacales.

« Les combinaisons des sels métalliques avec l'ammoniac ressemblent d'une manière frappante aux combinaisons de ces sels avec l'eau. L'eau ne s'unit pas non plus à tous les sels; dans un groupe de sels ayant des propriétés extrêmement voisines, les uns se combinent à l'eau, les autres ne s'y combinent pas. De même que le chlorure de calcium absorbe beaucoup d'ammoniac, tandis que le chlorure de baryum n'en absorbe aucune trace, le sulfate de calcium peut contenir de l'eau de cristallisation pendant que le sulfate de baryum n'en renferme pas. Comme l'ammoniac, l'eau de cristallisation se trouve dans les sels en proportion déterminée, mais des sels très voisins cristallisent souvent avec des quantités d'eau très différentes. L'eau peut, en outre, dans ses combinaisons avec les sels, être regardée comme une base, mais comme une base très faible chassée déjà en grande partie par une faible élévation de température. »

Les remarques faites par Rose renferment certainement une grande part de vérité. L'eau et l'ammoniac sont en effet chassés facilement de leurs combinaisons avec les sels métalliques. Il est exact d'autre part que la constitution des sels ammoniacaux présente comme celle des hydrates beaucoup d'irrégularités. On doit cependant observer aussi que dans un grand nombre de cas des sels analogues donnent des dérivés ammoniacaux semblables; les sels de zinc et ceux de cuivre en sont un exemple. L'irrégularité signalée à propos du chlorure de baryum a d'ailleurs disparu : M. Joannis est parvenu à unir ce corps à l'ammoniac.

Mais certaines analogies signalées depuis Rose semblent beaucoup moins fondées. On a indiqué, par exemple, que les chaleurs de formation des hydrates, à partir des sels métalliques et de l'eau à l'état gazeux, sont voisines des chaleurs de formation des composés ammoniacaux, à partir des mêmes sels et du gaz ammoniac. Il est aisé de voir que cette relation, qui n'est vérifiée que d'une façon tout à fait grossière, n'entraîne aucune ressemblance réelle entre les composés ammoniacaux et les hydrates. Si les chaleurs de formation considérées sont dans un certain nombre de cas du même ordre de grandeur, c'est uniquement parce que les chaleurs de volatilisation et de fusion de l'eau et de l'ammoniac en constituent la plus grande partie. Pour avoir une mesure de l'affinité des corps entrant en réaction, on doit envisager les constituants et les produits formés à l'état solide : or, il n'y a pas de relation entre les chaleurs de formation des composés ammoniacaux et celles des hydrates ainsi calculées. On peut seulement remarquer que les chaleurs de formation des composés ammoniacaux à partir de l'ammoniac solide, sont en général beaucoup plus grandes que celles des hydrates à partir de l'eau solide.

L'égalité entre les chaleurs de formation des différents sels cuproammoniques, à partir du sel de cuivre correspondant et de l'ammoniaque, en conduisant à regarder les composés ammoniacaux des sels métalliques comme renfermant des radicaux complexes formés par la substitution du métal à l'hydrogène de l'ammonium, crée au contraire entre ces corps et les hydrates une différence essentielle. J'ai vérifié qu'il n'existe entre les chaleurs de formation des hydrates aucune relation du genre de celle que j'ai établie pour les composés cuproammoniques. Il n'y a par suite pas de raison de dire que l'eau en se combinant aux sels métalliques se fixe sur le métal plutôt que sur le radical acide et forme des radicaux complexes qui se

transportent d'un sel dans un autre. C'est à peine si l'on peut voir la marque de l'influence prédominante du métal dans certains cas comme celui des sels de potassium qui cristallisent presque tous sans eau de cristallisation, quel que soit l'acide. Il faut conclure que malgré certaines analogies apparentes, les composés ammoniacaux et les hydrates ont une structure tout à fait distincte, les premiers renfermant des radicaux complexes formés par la soudure du métal et de l'ammoniac, les autres ayant une structure encore mal connue et peut-être différente suivant les sels.

CHAPITRE IV.

Chlorures cuproammoniques cristallisés.

Les sels cuproammoniques sont comme les sels simples susceptibles de former des hydrates qu'on peut retirer cristallisés de leurs solutions aqueuses : je vais examiner maintenant cette nouvelle classe de composés.

J'étudierai d'abord les hydrates de chlorures. On n'avait obtenu, quand j'ai commencé ces recherches, qu'un seul chlorure cuproammonique cristallisé, $CuCl^2\,4\,AzH^3\,H^2O$. Or il existe trois chlorures cuproammoniques anhydres : $CuCl^2\,2\,AzH^3$, $CuCl^2\,4\,AzH^3$, $CuCl^2\,6\,AzH^3$. D'autre part, les chlorures de zinc dont les dérivés ammoniacaux anhydres présentent des analogies si étroites avec ceux des chlorures cuivriques avaient fourni plusieurs dérivés ammoniacaux cristallisés. J'ai pensé qu'en opérant dans des conditions de température différentes de celles où l'on s'était placé et avec des solutions de richesse en ammoniac variable, je pourrais obtenir de nouveaux chlorures cuproammoniques cristallisés. J'ai fait cette étude dans un triple but : d'abord combler une lacune, en second lieu vérifier si la ressemblance entre les chlorures cuproammoniques et les chlorures de zinc ammoniacaux se poursuit

entre les hydrates, enfin mesurer l'affinité des chlorures cuproammoniques pour l'eau.

Le sel $CuCl^2 4AzH^3 H^2O$ a été obtenu par Kane (*Ann. de Ch. et de Phys.* t. LXXII, année 1839, p. 273). Kane faisait passer un courant de gaz ammoniac dans une solution de chlorure cuivrique saturée à chaud jusqu'à redissolution complète du précipité formé au début; la liqueur maintenue chaude par l'absorption du gaz ammoniac laissait déposer en se refroidissant de petits cristaux du corps $CuCl^2 4AzH^3 H^2O$. Somme toute, ce chlorure était préparé par refroidissement d'une solution ammoniacale de chlorure cuivrique chaude et concentrée. On séchait les cristaux en les abandonnant quelque temps entre des doubles de papier à filtrer; dans ces conditions, le sel devait se dissocier partiellement et subir l'action du gaz carbonique de l'air. Kane indique que sa surface d'abord bleu foncé prenait une teinte verte; les analyses accusent pour l'ammoniaque une différence en moins de 2,25 pour 100 avec les nombres calculés d'après la formule $CuCl^2 4AzH^3 H^2O$.

J'ai repris l'étude de ce corps et j'ai obtenu l'hydrate $CuCl^2 4AzH^3 2H^2O$. J'ai préparé en outre les deux composés $CuCl^2 5AzH^3 \frac{3}{2} H^2O$ et $CuCl^2 2AzH^3 \frac{1}{4} H^2O$ qui n'avaient pas encore été signalés.

$CuCl^2 5AzH^3 \frac{3}{2} H^2O$. — J'ai obtenu ce corps soit en abaissant à -15° la température d'une solution ammoniacale de chlorure cuivrique, soit en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une solution ammoniacale de chlorure cuivrique maintenue à 0°. Par ce dernier procédé, la cristallisation est très abondante; la plus grande partie du cuivre est précipitée. On obtient dans les deux cas un feutrage de petits cristaux. J'ai débarrassé ces cristaux de l'eau mère dont ils étaient imprégnés en les pressant rapidement entre des feuilles de papier à filtrer; l'opération peut être faite assez vite pour que la perte

d'ammoniac soit faible. L'analyse a conduit à la formule $CuCl^2 5 AzH^3 \frac{3}{2} H^2O$.

$CuCl^2 5 AzH^3 \frac{3}{2} H^2O$. — *Analyse :*

	Trouvé pour 100.	Calculé.
AzH^3............	34,50; 34,32	34,57
Cu..............	25,82	25,76
Cl...............	29,24	28,72
H^2O............	»	10,95

Ce corps se présente sous forme de cristaux bleu foncé ; sa couleur est la même que celle des sels cuproammoniques en solution dans l'ammoniaque. Chauffé, il perd à la fois de l'ammoniac et de l'eau, et il se transforme en $CuCl^2 2 AzH^3$. Il est soluble dans l'eau, la dissolution étendue laisse déposer de l'hydrate cuivrique. Nous avons vu qu'on peut le préparer en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une solution ammoniacale de chlorure cuproammonique. La solubilité dans l'ammoniaque aqueuse diminue par suite à partir d'une certaine richesse de la solution en gaz ammoniac. Ce fait est à rapprocher de l'insolubilité du chlorure cuproammonique dans le gaz ammoniac liquéfié.

Chaleur de formation. — On a trouvé :

$$CuCl^2 5 AzH^3 \tfrac{3}{2} H^2O \text{ sol.} + \text{eau } (8^l)$$
$$= CuCl^2 5 AzH^3 \text{ diss. (dans } 8^l) \ldots\ldots\ldots \quad -9^{Cal},50$$

à la température de 14°, et

$$CuCl^2 \text{ diss. } (1^{mol} = 4^l) + 5 AzH^3 \text{ diss. } (5 AzH^3 = 4^l)$$
$$= CuCl^2 5 AzH^3 \text{ diss. (dans } 8^l) \ldots\ldots\ldots \quad -19^{Cal},50$$

à la température de 13° ; ce qui conduit à :

$$CuCl^2 \text{ sol.} + 5 AzH^3 \text{ gaz} + \tfrac{3}{2} H^2O \text{ liq.}$$
$$= CuCl^2 5 AzH^3 \tfrac{3}{2} H^2O \text{ sol} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +84^{Cal},1$$

et

$$CuCl^2 \text{ sol} + 5 AzH^3 \text{ gaz} + \tfrac{3}{2} H^2O \text{ sol.}$$
$$= CuCl^2 5 AzH^3 \tfrac{3}{2} H^2O \text{ sol} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +81^{Cal},7$$

la chaleur de fusion de l'eau rapportée à 15° étant de $1^{Cal},55$.

$CuCl^2 5 AzH^3 \frac{1}{2} H^2O$. — Pour être certain que les cristaux de chlorure cuproammonique n'avaient pas perdu d'ammoniac pendant la dessiccation, bien que la durée de cette opération eût été très courte, j'ai débarrassé les cristaux des eaux mères qu'ils avaient retenues par une autre méthode : en les laissant séjourner pendant quelque temps sur du papier à filtrer dans une cloche contenant de la potasse et un mélange de chaux et de chlorhydrate d'ammoniaque. Le sel ne perdait pas d'ammoniac car il se trouvait dans une atmosphère de ce gaz fourni par le mélange de chaux et de chlorhydrate. Il perdait toute son eau dissociable, car il était placé dans un espace privé d'humidité. Si le gaz contenu dans la cloche n'avait pas été constamment en présence d'un déshydratant, la perte d'eau subie par le sel aurait varié avec chaque expérience; on a mis de la potasse pour avoir une atmosphère toujours parfaitement sèche et opérer ainsi dans des conditions bien déterminées. Le corps desséché par ce procédé a présenté la composition $CuCl^2 5 AzH^3 \frac{1}{2} H^2O$.

$CuCl^2 5 AzH^3 \frac{1}{2} H^2O$. — *Analyse :*

	Trouvé pour 100.	Calculé.
AzH^3	36,92; 36,89	37,28
Cu	27,69; 27,93	27,79
Cl	31,09; 31,14	30,99
H^2O	3,98; 4,08	3,94

On a dosé l'eau en chauffant le composé de façon à l'amener à l'état de $CuCl^2 2 AzH^3$ et déduisant de la perte de poids le poids d'ammoniac dégagé.

Le corps $CuCl^2 5 AzH^3 \frac{3}{2} H^2O$ renferme donc 1^{mol} d'eau dissociable; il n'en renferme qu'une, car, si l'on abandonne $CuCl^2 5 AzH^3 \frac{1}{2} H^2O$ dans une atmosphère de gaz ammoniac bien sec, on constate que ce sel reste inaltéré.

haleur de formation.

$CuCl^2 5 AzH^3 \frac{1}{2} H^2O$ sol. + eau
— $CuCl^2 5 AzH^3$ diss. (dans 8^l) .... $-9^{Cal},3$

a température de 11°. On déduit de là :

$CuCl^2$ sol. + $5 AzH^3$ gaz + $\frac{1}{2} H^2O$ liq.
= $CuCl^2 5 AzH^3 \frac{1}{2} H^2O$ sol .... $+83^{Cal},9$
$CuCl^2$ sol. + $5 AzH^3$ gaz + $\frac{1}{2} H^2O$ sol.
= $CuCl^2 5 AzH^3 \frac{1}{2} H^2O$ sol .... $+83^{Cal},1$

Le corps anhydre $CuCl^2 5 AzH^3$ n'est pas un composé défini. $CuCl^2 6 AzH^3$ se dissocie en $CuCl^2 4 AzH^3$ et $2 AzH^3$. On voit que les sels ammoniés hydratés ne correspondent pas toujours aux sels anhydres. On a trouvé d'autre part :

$CuCl^2$ sol. + $6 AzH^3$ gaz = $CuCl^2 6 AzH^3$ sol ... $+94^{Cal},5$.
$CuCl^2$ sol. + $4 AzH^3$ gaz = $CuCl^2 4 AzH^3$ sol.... $+72^{Cal},1$.

Comme entre $CuCl^2 6 AzH^3$ et $CuCl^2 4 AzH^3$ la quantité de chaleur dégagée est proportionnelle à la quantité d'ammoniac fixée :

$CuCl^2$ sol. + $5 AzH^3$ gaz = $CuCl^2 5 AzH^3$ sol.... $+83^{Cal},3$.

La chaleur de fixation de la demi-molécule d'eau non dissociable prise à l'état liquide est de

$$83^{Cal},9 - 83^{Cal},3 = 0^{Cal},6 ;$$

celle de la molécule d'eau dissociable de

$$84^{Cal},1 - 83^{Cal},9 = 0^{Cal},2.$$

Si l'on prend l'eau à l'état solide, ces chaleurs de com binaison sont $-0^{Cal},2$ et $-1^{Cal},4$.

$CuCl^2 4 AzH^3 2 H^2O$. — On prépare facilement ce co en faisant évaporer une dissolution ammoniacale de ch rure cuivrique à la température ordinaire dans une at sphère de gaz ammoniac. Il suffit de placer la dissolution une cloche en présence de chaux vive qui absorbe la va

d'eau. On peut mettre aussi un mélange de chaux et de chlorhydrate d'ammoniaque préalablement chauffé pour produire une atmosphère d'ammoniac; mais cette précaution n'est pas indispensable, car la cloche se trouve bientôt remplie de vapeurs ammoniacales par la dissolution elle-même. On a d'ailleurs soin de poser la cloche sur son plan de verre rodé sans la graisser, de façon que l'air et l'excès de gaz ammoniac puissent s'échapper au dehors.

Le corps $CuCl^2\,4\,AzH^3\,2\,H^2O$ s'obtient encore commodément en laissant refroidir une dissolution ammoniacale de chlorure cuivrique chaude et concentrée; il faut ajouter de l'alcool si l'on veut avoir une cristallisation assez abondante; autrement la dissolution employée doit être très concentrée et même, si elle est entièrement saturée à chaud, elle ne fournit que peu de cristaux.

On a débarrassé les cristaux des eaux mères en les pressant rapidement dans du papier à filtrer. L'analyse a conduit à la formule $CuCl^2\,4\,AzH^3\,2\,H^2O$.

$CuCl^2\,4\,AzH^3\,2\,H^2O$. — *Analyse :*

	Trouvé pour 100.	Calculé.
AzH^3	27,92; 28,06	28,59
Cu..............	26,29	26,63
Cl..............	29,75; 29,76	29,69
H^2O............	»	15,09

J'ai toujours obtenu l'hydrate $CuCl^2\,4\,AzH^3\,2\,H^2O$. Il est possible que le corps préparé par Kane ait été aussi cet hydrate, mais qu'ayant été séché à l'air libre il ait perdu la partie dissociable de son eau et se soit ainsi transformé en $CuCl^2\,4\,AzH^3\,H^2O$.

Le chlorure $CuCl^2\,4\,AzH^3\,2\,H^2O$ se présente en beaux cristaux pouvant atteindre plusieurs centimètres de longueur. Il a comme $CuCl^2\,5\,AzH^3\,\frac{3}{2}\,H^2O$ la couleur bleu foncé des sels cuproammoniques en solution aqueuse. Chauffé, il dégage de l'ammoniac et de l'eau et se transforme en

$CuCl^2 2 AzH^3$. Il est soluble dans une petite quantité d'eau comme le sel $CuCl^2 4 AzH^3$ anhydre; mais dès qu'on étend la solution, elle se trouble et laisse déposer de l'hydrate cuivrique.

Chaleur de formation. — Le corps $CuCl^2 4 AzH^3 2 H^2O$ ne se dissolvant sans décomposition que dans une très petite quantité d'eau, il est préférable, pour avoir sa chaleur de formation, de le dissoudre dans l'ammoniaque. On a trouvé :

$$CuCl^2 4 AzH^3 2 H^2O \text{ sol.} + 2 AzH^3 \text{ diss.} (1^{mol} = 4^l)$$
$$= CuCl^2 4 AzH^3 \text{ diss. (dans } 8^l) \ldots\ldots\ldots \quad -12^{Cal},4$$

à la température de 11°.

D'autre part :

$$CuCl^2 \text{ diss.} (1^{mol} = 4^l) + 6 AzH^3 \text{ diss.} (6^{mol} = 4^l)$$
$$= CuCl^2 6 AzH^3 \text{ diss.} (1^{mol} = 8^l) \ldots\ldots\ldots \quad +20^{Cal},2$$

à la température de 13°.

On déduit de là :

$$CuCl^2 \text{ sol.} + 4 AzH^3 \text{ gaz} + 2 H^2O \text{ liq.}$$
$$= CuCl^2 4 AzH^3 2 H^2O \text{ sol} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +79^{Cal},0$$
$$CuCl^2 \text{ sol.} + 4 AzH^3 \text{ gaz} + 2 H^2O \text{ sol.}$$
$$= CuCl^2 4 AzH^3 2 H^2O \text{ sol} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +75^{Cal},9$$

La chaleur de formation du chlorure anhydre $CuCl^2 4 AzH^3$ à partir de $CuCl^2$ sol et $4 AzH^3$ gaz étant de $72^{Cal},1$, la chaleur de fixation sur ce sel des deux molécules d'eau prises à l'état liquide est de $6^{Cal},9$; la chaleur de fixation de ces deux molécules d'eau prises à l'état solide est de $3^{Cal},8$.

$CuCl^2 2 AzH^3 \frac{1}{4} H^2O$. — J'ai obtenu ce corps en précipitant incomplètement par l'alcool chaud une dissolution ammoniacale de chlorure cuivrique à une température voisine de 50°. Le produit a été ensuite essoré pendant une ou deux minutes; on a achevé de le débarrasser des eaux mères en le laissant séjourner entre des feuilles de

papier à filtrer dans une atmosphère exempte de vapeurs acides. Ce procédé de dessiccation est ici sans inconvénient, car l'ammoniac du sel n'est pas dissociable à la température ordinaire. Le corps obtenu présente la formule $CuCl^2 2 AzH^3 \frac{1}{4} H^2O$.

$CuCl^2 AzH^3 \frac{1}{4} H^2O$. — *Analyse :*

	Trouvé pour 100.	Calculé.
AzH^3..............	19,60; 19,82	19,71
Cu................	37,20	36,73
Cl................	40,43	40,95
H^2O..............	»	2,60

Je me suis assuré, en analysant le composé sans l'avoir desséché, après l'avoir seulement essoré très rapidement, qu'il ne résulte pas de la dissociation pendant l'essorage et la dessiccation d'un composé plus ammoniacal.

Le corps $CuCl^2 2 AzH^3 \frac{1}{4} H^2O$ se présente en petits cristaux qu'on ne voit nettement qu'au microscope. Il a une couleur vert bleu; il ne possède qu'une faible odeur d'ammoniac. Il est décomposé par l'eau comme le sel anhydre $CuCl^2 2 AzH^3$. Sa préparation est délicate parce que, si la température est trop basse soit pendant la précipitation soit pendant l'essorage, le produit est mélangé de chlorure à 4^{mol} d'ammoniaque; si, au contraire, la température est trop élevée, il est mélangé d'hydrate cuivrique.

Chaleur de formation. — On a trouvé :

$$CuCl^2 2 AzH^3 \tfrac{1}{4} H^2O \text{ sol.} + 12 AzH^3 \text{ diss.} (12^{mol} = 18^l)$$
$$= CuCl^2 14 AzH^3 \text{ diss.} (\text{dans } 18^l) \ldots\ldots\ldots \quad + 2^{Cal},6$$

à la température de 14°.

D'autre part :

$$CuCl^2 \text{ diss.} (1^{mol} = 4^l) + 14 AzH^3 \text{ diss.} (1^{mol} = 1^l)$$
$$= CuCl^2 14 AzH^3 \text{ diss.} (\text{dans } 18^l) \ldots\ldots\ldots \quad + 20^{Cal},5$$

à la température de 13°.

On déduit de là :

$$CuCl^2 sol. + 2AzH^3 gaz + \frac{1}{4}H^2O liq. = CuCl^2 2AzH^3 \frac{1}{4}H^2O sol. \ldots\ldots + 46^{Cal},6$$

$$CuCl^2 sol. + 2AzH^3 gaz + \frac{1}{4}H^2O sol. = CuCl^2 2AzH^3 \frac{1}{4}H^2O sol. \ldots\ldots + 46^{Cal},2$$

Tous les chlorures cuproammoniques hydratés perdent à la fois de l'eau et de l'ammoniac sous l'action de la chaleur. En appliquant à un de ces corps la règle des phases, on voit que sa tension de dissociation ne peut avoir pour chaque température une valeur déterminée indépendante du volume offert aux produits de la réaction que si l'eau et le gaz ammoniac qui se dégagent sont toujours dans un rapport invariable de façon que ces deux corps forment dans le sel primitif un seul composant indépendant. De semblables exemples ne paraissent pas avoir été étudiés jusqu'ici, je me propose de faire des expériences sur ce sujet.

Comparons les chlorures cuproammoniques hydratés aux composés correspondants du zinc. Ces deux groupes de corps paraissaient présenter peu de ressemblance tant qu'on ne connaissait que le chlorure cuproammonique à 4^{mol} d'ammoniaque ; leur analogie se manifeste maintenant d'une façon frappante par suite de la préparation des chlorures à 2^{mol} et à 5^{mol} d'ammoniaque. Les chlorures de zinc ammoniacaux hydratés retirés cristallisés des solutions aqueuses sont comme les chlorures cuproammoniques les sels à 2^{mol}, à 4^{mol} et à 5^{mol} d'ammoniaque. Divers a préparé $ZnCl^2 5AzH^3H^2O$ qui correspond à $CuCl^2 5AzH^3 \frac{3}{2}H^2O$; $ZnCl^2 4AzH^3H^2O$ obtenu par Kane correspond à $CuCl^2 4AzH^3 2H^2O$; enfin les corps $ZnCl^2 2AzH^3 \frac{1}{2}H^2O$ (Kane), $ZnCl^2 2AzH^3 \frac{2}{5}H^2O$ (André), $ZnCl^2 2AzH^3 \frac{1}{4}H^2O$ (André) correspondent à $CuCl^2 2AzH^3 \frac{1}{4}H^2O$. Le parallélisme est complet entre les deux séries de composés.

Il est intéressant d'examiner les conditions dans lesquelles se forment ces différents corps. Les dissolutions d'une grande concentration en ammoniaque laissent déposer à basse température des cristaux du sel à 5^{mol} d'ammoniaque; les dissolutions moins riches en ammoniaque fournissent à la température ordinaire le sel à 4^{mol} d'ammoniaque; enfin à 50° environ on obtient le sel à 2^{mol} d'ammoniaque. Plus la température de la dissolution est basse et plus sa concentration en ammoniaque est grande, plus les cristaux obtenus sont riches en ammoniaque.

On peut facilement se rendre compte que cette remarque est générale. $ZnCl^2 5 AzH^3 H^2O$ par exemple a été préparé par le passage d'un courant de gaz ammoniac dans une solution refroidie de chlorure de zinc. $ZnCl^2 4 AzH^3 H^2O$ s'obtient en laissant une solution chaude revenir à la température ordinaire; enfin $ZnCl^2 2 AzH^3 \frac{1}{2} H^2O$ se dépose si l'on évapore une solution moins riche en ammoniaque. Quand on compare les procédés si nombreux qui ont été employés pour préparer les dérivés ammoniacaux cristallisés des sels métalliques, on voit que, quelles que soient les complications de la méthode suivie, c'est toujours la dissolution la plus froide et la plus concentrée en ammoniaque qui fournit le sel contenant le plus grand nombre de molécules d'ammoniaque.

CONSTITUTION DES SOLUTIONS CUPROAMMONIQUES.

Il y a lieu de remarquer que, tandis que les solutions ammoniacales des chlorures cuproammoniques renferment au moins 4^{mol} d'ammoniaque pour 1^{mol} de sel cuivrique, on peut retirer de ces dissolutions un chlorure à 2^{mol} d'ammoniaque. Ce fait suffit à prouver l'opinion émise précédemment que les sels contenus dans les dissolutions cuproammoniques n'ont pas pour composition la composition de la solution où ils se trouvent. Toutes ces dissolutions renferment non seulement de l'ammoniaque

combinée, mais aussi de l'ammoniaque libre limitant la dissociation des sels qui existent dans la solution. Chacun de ces sels prédomine dans les dissolutions dont la température et la richesse en ammoniaque sont comprises entre certaines limites, les sels contenant le plus grand nombre de molécules d'ammoniaque se trouvant dans les solutions les plus riches en ammoniaque et les plus froides.

On a vu en outre que les solutions cuproammoniques suffisamment étendues laissent déposer de l'hydrate cuivrique (ou un sel basique) et qu'après cette précipitation elles renferment un sel d'ammoniaque. Le dépôt d'hydrate cuivrique ne se produisant que dans les solutions d'une très faible concentration en ammoniaque, il paraît probable que la réaction qui donne naissance à l'hydrate cuivrique porte sur le sel qui renferme le moins de molécules d'ammoniaque, dans le cas des chlorures sur le chlorure à 2^{mol} d'ammoniaque. La réaction doit être du genre de celle qui est exprimée par l'équation :

$$(1) \qquad CuCl^2 2AzH^3 + 2H^2O = Cu(OH)^2 + 2AzH^4Cl.$$

Comme il arrive toujours, on peut déplacer l'équilibre en faveur du système représenté par le premier membre en ajoutant à la liqueur un des corps qui se forment dans la réaction. J'ai constaté que, tandis qu'une dissolution de composition $CuCl^2 4AzH^3$ se trouble dès qu'on l'étend et que les dissolutions plus riches en ammoniaque donnent des précipités quand on les dilue davantage, les mêmes solutions saturées de chlorhydrate d'ammoniaque restent parfaitement limpides quelle que soit leur dilution.

Sous l'influence de la chaleur la réaction (1) se produit dans des solutions plus riches en ammoniaque. Quand on évapore une solution cuproammonique sous l'action de la chaleur dans un vase fermé par un bouchon muni d'un tube effilé, de façon que le gaz qui surmonte la dissolution contienne toujours une forte proportion d'ammoniac, on

voit se former sur les parois du vase un enduit blanc qui est un sel ammoniacal. Si l'on analyse le précipité vert qui se dépose, on trouve qu'il est formé non seulement de sel cuproammonique, mais encore d'oxyde de cuivre et de sel ammoniacal (de chlorhydrate d'ammoniaque par exemple) mélangés dans des proportions variables.

La même réaction explique une ancienne expérience de Henri et Cap (*Journal de Pharmacie*, décembre 1837). En évaporant à l'air une solution de chlorure cuproammonique, ces auteurs virent se déposer un précipité floconneux verdâtre; le liquide abandonné à lui-même donna ensuite des cristaux de chlorure double $CuCl^2 . 2 AzH^4 Cl . 2H^2O$. Le liquide chauffé à l'air avait perdu une partie de son ammoniac; de l'hydrate cuivrique s'était déposé et du chlorhydrate d'ammoniaque avait pris naissance par la réaction (1).

CHAPITRE V.

Sulfate cuproammonique cristallisé.

Le seul sulfate cuproammonique cristallisé qui avait été préparé était le sel $SO^4 Cu 4 AzH^3 H^2 O$ correspondant au chlorure $CuCl^2 4 AzH^3 H^2 O$. Après l'étude précédente sur les chlorures cuproammoniques, il était naturel de se proposer d'obtenir de nouveaux hydrates des sulfates cuproammoniques en opérant comme pour les chlorures, c'est-à-dire à différentes températures et avec des solutions de richesses en ammoniac variables. J'ai reproduit le sulfate cuproammonique à 4^{mol} d'ammoniaque et j'ai déterminé sa chaleur de formation, mais je n'ai pu isoler de nouveaux composés.

J'ai d'abord essayé de produire un sulfate contenant plus de 4^{mol} d'ammoniaque en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une solution refroidie de sulfate cuproammonique; ce procédé qui, appliqué au chlorure, m'avait permis de trouver le sel $Cu Cl^2 5 AzH^3 \frac{1}{2} H^2 O$, ne m'a conduit à la préparation d'aucun sulfate cuproammonique nouveau.

J'ai constaté que le corps qui se précipite dans ces conditions n'est autre que le sulfate à 4^{mol} d'ammoniaque déjà connu ; ce sulfate se dépose même au sein des dissolutions refroidies à — 15°. On doit remarquer d'ailleurs que le sulfate de cuivre anhydre ne se combine qu'à 5^{mol} de gaz ammoniac tandis que le chlorure cuivrique en fixe 6; il n'est pas étonnant par suite que le sulfate cuproammonique hydraté le plus ammoniacal renferme moins de molécules d'ammoniaque que le chlorure. On ne connaît pas d'autre part de sulfate ammoniacal de zinc renfermant plus de 4^{mol} d'ammoniaque.

$SO^4Cu4AzH^3\frac{3}{2}H^2O$. — Berzélius a obtenu le composé $SO^4Cu4AzH^3H^2O$. On prépare très facilement un sulfate cuproammonique à 4^{mol} d'ammoniaque soit en laissant évaporer sous une cloche en présence de chaux vive une solution de sulfate cuproammonique, soit en précipitant une semblable solution par l'alcool, soit encore en laissant refroidir une solution chaude et concentrée de sulfate cuproammonique. Les cristaux qui ont servi aux expériences calorimétriques ont été obtenus par ce dernier procédé. On les a débarrassés des eaux mères en les pressant rapidement dans du papier à filtrer. L'analyse a conduit à la formule $SO^4Cu4AzH^3\frac{3}{2}H^2O$.

$SO^4Cu4AzH^3\frac{3}{2}H^2O$. — *Analyse :*

	Trouvé pour 100.	Calculé.
AzH^3	26,25; 26,45	26,77
Cu	24,92	24,94
SO^4	37,58; 37,85	37,68
H^2O	»	10,59

Le sulfate cuproammonique à 4^{mol} d'ammoniaque se présente en beaux cristaux atteignant facilement plusieurs centimètres de longueur. Ses propriétés sont tout à fait semblables à celles du chlorure à 4^{mol} d'ammoniaque. Il a comme lui la couleur bleu foncé des sels cuproammo-

niques en solution aqueuse. Chauffé, il dégage à la fois du gaz ammoniac et de la vapeur d'eau. Il est soluble dans une petite quantité d'eau; la dissolution se trouble dès qu'on l'étend et elle laisse déposer du sulfate basique de cuivre.

J'ai indiqué qu'on peut l'obtenir en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une solution de sulfate cuproammonique. Il se dépose alors sous forme de fines aiguilles; on peut, en prolongeant suffisamment le courant de gaz ammoniac, précipiter à peu près tout le cuivre de la solution; cette circonstance a déjà été signalée par M. André (*Comptes rendus*, t. CX, p. 1138). La solubilité du sulfate cuproammonique dans l'ammoniaque aqueuse diminue d'après cela à partir d'une certaine richesse de la solution en gaz ammoniac. Le chlorure cuproammonique possède la même propriété; il y a lieu de rapprocher de ces faits l'insolubilité du chlorure et du sulfate cuproammoniques anhydres dans le gaz ammoniac liquéfié.

Chaleur de formation. — Le sel $SO^4Cu\,4\,AzH^3\,\frac{3}{2}H^2O$ ne se dissolvant sans décomposition que dans une petite quantité d'eau, on a déterminé sa chaleur de formation en le dissolvant dans l'ammoniaque.

$SO^4Cu\,4\,AzH^3\,\frac{3}{2}H^2O$ sol. + $2\,AzH^3$ diss. ($1^{mol} = 4^l$)
  = $SO^4Cu\,6\,AzH^3$ diss. (dans 8^l) .... $-7^{Cal},10$

à la température de 12°. D'autre part :

SO^4Cu diss. ($1^{mol} = 4^l$) + $6\,AzH^3$ diss. ($6^{mol} = 4^l$)
  = $SO^4Cu\,6\,AzH^3$ diss. (dans 8^l) .... $+19^{Cal},95$

à la température de 10°. On déduit de là :

SO^4Cu sol. + $4\,AzH^3$ gaz + $\frac{3}{2}H^2O$ liq.
  = $SO^4Cu\,4\,AzH^3\,\frac{3}{2}H^2O$ sol .... $+78^{Cal},05$

SO^4Cu sol. + $4\,AzH^3$ gaz + $\frac{3}{2}H^2O$ sol.
  = $SO^4Cu\,4\,AzH^3\,\frac{3}{2}H^2O$ sol .... $+75^{Cal},70$

On a trouvé que la chaleur de formation de $SO^4Cu\,4\,AzH^3$ anhydre à partir de SO^4Cu sol. et de $4\,AzH^3$ gaz est de $73^{Cal},7$; la chaleur de fixation sur ce corps de $\frac{3}{2}H^2O$ liq. est par suite de $4^{Cal},35$; celle de $\frac{3}{2}H^2O$ sol. de $+\,2^{Cal},0$.

Les chaleurs de formation de $CuCl^2\,4\,AzH^3$ et de $SO^4Cu\,4\,AzH^3$ à partir du sel de cuivre anhydre et du gaz ammoniac sont très voisines ($72^{Cal},1$ et $73^{Cal},7$); les chaleurs de combinaison de ces deux corps avec l'eau sont aussi sensiblement égales; il en résulte que les chaleurs de formation des deux hydrates $CuCl^2\,4\,AzH^3\,2\,H^2O$ et $SO^4Cu\,4\,AzH^3\,\frac{3}{2}H^2O$ sont très rapprochées ($79^{Cal},0$ et $78^{Cal},05$).

J'ai cherché à préparer un sulfate cristallisé moins riche en ammoniaque en précipitant par l'alcool à chaud une solution de sulfate cuproammonique dans l'ammoniaque aqueuse. L'existence d'un sulfate à 2^{mol} d'ammoniaque correspondant au chlorure $CuCl^2\,2\,AzH^3\,\frac{1}{4}H^2O$ et au sel de zinc $SO^4Zn\,2\,AzH^3\,H^2O$ paraissait probable *a priori*. Malheureusement je n'ai pu obtenir que des mélanges de composition variable, particulièrement à cause de l'insolubilité du sulfate d'ammoniaque dans l'alcool.

CHAPITRE VI.

Oxyde cuproammonique.

De l'étude qui a été faite des sels cuproammoniques, il ressort principalement que ces sels doivent être considérés comme les sels de bases complexes. Je vais maintenant m'occuper de ces bases complexes elles-mêmes; elles résultent de l'union des radicaux cuproammoniques au radical oxhydrile; elles dérivent de la base AzH^4OH contenue dans la solution aqueuse d'ammoniaque par substitution de 1^{at} de cuivre et de groupements AzH^4 à l'hydrogène de l'ammonium. Leur étude paraît d'autant plus

utile que l'étude correspondante a fait en Chimie organique l'objet d'un très grand nombre de travaux qui ont fait connaître les modifications apportées à la molécule de l'ammoniaque par l'introduction dans cette molécule des divers radicaux organiques composés.

Je me suis d'abord proposé de mesurer la chaleur de formation de la base cuproammonique, c'est-à-dire la chaleur de combinaison de l'oxyde de cuivre avec l'ammoniaque, et la chaleur de neutralisation de cette base par les divers acides, c'est-à-dire la chaleur de neutralisation de l'oxyde de cuivre et de l'ammoniaque combinés et non plus pris isolément. J'ai voulu en outre comparer la force de la base cuproammonique à celle des différentes bases simples; j'ai été ainsi amené à examiner les phénomènes de déplacement auxquels cette base complexe peut donner lieu.

L'hydrate cuivrique employé a été l'hydrate bleu de Péligot préparé par précipitation d'un sel cuproammonique au moyen de la potasse.

L'hydrate obtenu par précipitation d'un sel cuivrique ordinaire a en effet l'inconvénient de noircir rapidement en se déshydratant en partie et de devenir ainsi beaucoup moins facilement soluble dans l'ammoniaque. A la vérité, j'ai reconnu que si l'on a soin d'opérer en liqueur étendue, d'ajouter exactement la quantité théorique de potasse et de laver très rapidement le précipité formé, on obtient même avec un sel de cuivre non ammoniacal un hydrate cuivrique bleu que l'on peut garder assez longtemps inaltéré, de telle sorte que la déshydratation que subit à froid l'hydrate cuivrique précipité par la potasse dans un sel cuivrique ordinaire paraît due à l'influence de la potasse en excès. Mais j'ai trouvé plus commode de me servir de l'hydrate de Péligot qui se conserve indéfiniment bleu sans que sa préparation ait été l'objet de précautions spéciales. On précipitait une solution de sulfate cuproammonique par

un léger excès de potasse; l'hydrate cuivrique bien lavé était laissé pendant quelque temps en contact avec une dissolution d'ammoniaque à 22° Baumé. En filtrant la liqueur sur du coton de verre, on obtenait une dissolution d'oxyde cuproammonique dans l'ammoniaqne concentrée. Pour que l'excès d'ammoniaque fût aussi faible que possible, cette dissolution était abandonnée à froid sous une cloche en présence d'acide sulfurique jusqu'à apparition d'un précipité. On filtrait ensuite sur du coton de verre; la liqueur obtenue ainsi a toujours présenté une composition voisine de $CuO\,25\,AzH^3$ ($1^{mol} = 5^l,5$). On a reconnu qu'à l'air la solution ammoniacale d'oxyde cuproammonique se transforme peu à peu en azotite et en carbonate cuproammoniques; on a eu soin pour cette raison de la conserver dans des flacons pleins et bien bouchés.

Chaleur de neutralisation. — Les expériences calorimétriques ont été faites avec une solution de composition $CuO\,28\,AzH^3 = 14^l$. On a déterminé la chaleur de neutralisation de la base cuproammonique en versant 1^{mol} d'acide dissous dans 1^{mol} de base cuproammonique dissoute et mesurant la quantité de chaleur dégagée.

		Différences entre CuO et la base complexe.	CuO précipité seul.	Différences entre 2 AzH³ et la base complexe.
	Cal	Cal	Cal	Cal
$CuO\,28\,AzH^3$ diss. (dans 14^l) + SO^4H^2 diss. ($1^{mol} = 4^l$)	35,5	16,8	18,7	6,45
$CuO\,28\,AzH^3$ diss. (dans 14^l) + $2\,HCl$ diss. ($2^{mol} = 4^l$)	32,1	17,1	15,0	7,2
$CuO\,28\,AzH^3$ diss. (dans 14^l) + $2\,AzO^3H$ diss. ($2^{mol} = 4^l$) ..	31,8	16,8	15,0	6,6
$CuO\,28\,AzH^3$ diss. (dans 14^l) + $2\,CH^3CO^2H$ diss. ($2^{mol} = 4^l$).	30,0	17,6	12,4	6,2

Température des expériences : 12°.

Le fait même que 1^{mol} d'acide mise en présence de 1^{mol} d'hydrate cuivrique dissoute dans l'ammoniaque produit

un dégagement de chaleur supérieur à la chaleur de neutralisation de l'hydrate cuivrique et à la chaleur de neutralisation de l'ammoniaque prouve que cette molécule d'acide neutralise non pas l'hydrate cuivrique ou l'ammoniaque, mais une base complexe résultant de l'union des deux bases simples et plus forte que chacune d'elles. L'oxyde cuivrique est combiné à l'ammoniaque dans la dissolution; l'acide ajouté neutralise la base cuproammonique résultant de cette combinaison; le produit de la neutralisation est un sel de la base complexe, c'est-à-dire un sel cuproammonique.

La base complexe étant neutralisée, si l'on ajoute une seconde molécule d'acide, cette molécule doit se combiner à l'ammoniaque libre. On a en effet obtenu par l'addition d'une deuxième molécule d'acide sulfurique ($1^{mol} = 4^{l}$) un dégagement de chaleur de $29^{Cal},6$ à la température de 15°. D'autre part, on a trouvé :

SO^4H^2 diss. ($1^{mol} = 4^{l}$) + $28 AzH^3$ diss. ($2^{mol} = 1^{l}$) .... $29^{Cal},3$

à la température de 13°.

Les expériences thermochimiques mentionnées dans le Tableau ci-dessus montrent en outre d'une façon directe ce que nous avions déjà appris par les expériences sur les sels cuproammoniques dissous, à savoir que la base cuproammonique dissoute satisfait comme les bases simples à la loi des modules. La différence entre la chaleur de neutralisation de la base complexe contenue dans la solution $CuO\,28AzH^3 = 14^{l}$ et la chaleur de neutralisation de l'hydrate cuivrique ou de l'ammoniaque par le même acide est sensiblement constante quel que soit l'acide. Pour les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, acétique, cette différence reste comprise soit entre $16^{Cal},8$ et $17^{Cal},6$, soit entre $6^{Cal},2$ et $7^{Cal},2$: 17^{Cal} est le module de la substitution de la base cuproammonique à l'hydrate cuivrique; $6^{Cal},5$ celui de la substitution de cette même base à 2^{mol} d'ammoniaque.

Chaleur de formation. — Pour déterminer la chaleur de formation de la base cuproammonique dissoute, il n'y aurait qu'à mesurer la chaleur de dissolution de l'hydrate cuivrique dans l'ammoniaque. Mais la dissolution de $Cu(OH)^2$ dans $28\,AzH^3 = 14^l$ est beaucoup trop lente pour se prêter à des expériences calorimétriques. On a employé un procédé indirect. La chaleur de formation de la base cuproammonique a été déduite des deux cycles suivants :

Premier cycle :

CuO préc. + $28\,AzH^3$ diss. ($2^{mol} = 1^l$) = $CuO\,28\,AzH^3$ (dans 14^l) + x

$CuO\,28\,AzH^3$ diss. ($1^{mol} = 14^l$) + SO^4H^2 diss. ($1^{mol} = 4^l$)
= $SO^4Cu\,28\,AzH^3$ diss. (dans 18^l) .... $+35^{Cal},5$

à la température de 12°.

Second cycle :

CuO préc. + SO^4H^2 diss. ($1^{mol} = 4^l$)
= SO^4Cu diss. ($1^{mol} = 4^l$) .... $+ 18^{Cal},7$ (Thomsen).

$SOCu$ diss. ($1^{mol} = 4^l$) + $28\,AzH^3$ diss. ($2^{mol} = 1^l$)
= $SO^4Cu\,28\,AzH^3$ diss. (dans 18^l) .... $+ 21^{Cal},0$

à la température de 15°.

De l'équation

$$x + 35^{Cal},5 = 18^{Cal},7 + 21^{Cal},0$$

on tire

$$x = 4^{Cal},2$$

On a obtenu d'autres déterminations de x en remplaçant dans chaque cycle l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique et l'acide acétique. On a trouvé :

$CuCl^2$ diss ($1^{mol} = 4^l$) + $28\,AzH^3$ diss. ($2^{mol} = 1^l$)
= $CuCl^2\,28\,AzH^3$ diss. (dans 18^l) .... $+ 21^{Cal},5$

à la température de 15°; ce qui conduit à

$$x = 4^{Cal},4$$

et

$(CH^3CO^2)^2Cu$ diss. ($1^{mol} = 4^l$) + $28\,AzH^3$ diss. ($2^{mol} = 1^l$)
= $(CH^3CO^2)^2Cu\,28\,AzH^3$ diss. (dans 18^l) .... $+ 21^{Cal},9$



à la température de 15°, ce qui donne

$$x = 4^{Cal},3.$$

Les trois déterminations ayant fourni des nombres concordants : $4^{Cal},2$; $4^{Cal},4$; $4^{Cal},3$, nous pouvons écrire :

CuO préc. + $28\,AzH^3$ diss. ($2^{mol} = 1^l$)
= $CuO\,28\,AzH^3$ diss. (dans 14^l)..................... $+4^{Cal},3$

En résumé, il résulte des nombres donnés 1° que la base cuproammonique est formée à partir de l'hydrate cuivrique et de l'ammoniaque avec un faible dégagement de chaleur; 2° que la chaleur de neutralisation de cette base est considérable. L'oxyde de cuivre et l'ammoniaque ne perdent, en se combinant, qu'une faible partie de leur énergie individuelle; la base complexe qui résulte de leur union est une base très puissante, beaucoup plus forte que chacun de ses constituants.

DISCUSSION.

A la vérité, il faut observer que la dissolution $CuO\,28\,AzH^3 = 14^l$ peut contenir plusieurs bases cuproammoniques plus ou moins dissociées ; la véritable constitution de cette dissolution serait très difficile à préciser; la chaleur de neutralisation trouvée ne peut être qu'une moyenne. Mais il faut remarquer aussi qu'il n'y a là rien qui soit particulier à la base cuproammonique. Les phénomènes qui se produisent dans les dissolutions sont toujours complexes. Les solutions aqueuses de potasse, par exemple, renferment non seulement la base KOH, mais des hydrates de cette base. Ces hydrates diffèrent et chacun d'eux est plus ou moins dissocié, suivant la concentration de la solution. A chaque solution correspond une chaleur de neutralisation distincte. Cependant, la chaleur de dissolution ne varie plus d'une façon appréciable à partir d'une certaine dilution; la chaleur de neutralisation des solutions étendues

ayant à peu près la même valeur pour toutes ces solutions possède une importance particulière. Les chaleurs de formation et de neutralisation de la base cuproammonique indiquées précédemment devaient aussi prendre de l'importance si, au lieu d'être relatives seulement à la dissolution $CuO\,2\,8\,AzH^3 = 14^l$, elles restaient sensiblement exactes pour toutes les solutions comprises entre des limites éloignées de concentration et de richesse en ammoniac. Guidé par cette idée, j'ai étudié la variation de la chaleur de formation et de la chaleur de neutralisation de la base cuproammonique tant sous l'influence de la dilution par l'eau pure que sous l'influence d'un excès d'ammoniaque à concentration constante.

I. — Influence d'un excès d'ammoniaque à concentration constante.

La richesse de la solution en ammoniac et sa dilution pouvant agir séparément sur les phénomènes thermiques mesurés, on a soigneusement séparé ces deux facteurs. Voyons d'abord l'influence d'un excès d'ammoniaque sur la chaleur de neutralisation, à concentration constante.

Chaleur de neutralisation. — On a trouvé :

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{l} CuO\,4\,2\,AzH^3\,\text{diss.(dans }14^l) + SO^4H^2\,\text{diss.}(1^{mol}=4^l) \\ \quad = SO^4Cu\,4\,2\,AzH^3\,\text{diss. (dans }18^l)\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +35^{Cal},8 \end{array}\right.$$

à la température de $14°$. Rappelons d'autre part que :

$$(2)\quad \left\{\begin{array}{l} CuO\,2\,8\,AzH^3\,\text{diss.(dans }14^l) + SO^4H^2\,\text{diss.}(1^{mol}=4^l) \\ \quad SO^4Cu\,2\,8\,AzH^3\,\text{diss. (dans }18^l)\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +35^{Cal},5 \end{array}\right.$$

à $12°$. La différence entre les chaleurs de neutralisation par l'acide sulfurique de $CuO\,2\,8\,AzH^3$ diss. (dans 14^l) et de $CuO\,4\,2\,AzH^3$ diss. (dans 14^l) est seulement de $0^{Cal},3$. D'ailleurs, cette différence ne doit pas être imputée aux chaleurs de neutralisation des bases cuproammoniques contenues dans les deux dissolutions, elle provient de la

dilution de l'ammoniaque en excès par les 4^l d'eau ajoutés avec SO^4H^2. On a obtenu en effet :

(3) $\left\{ \begin{array}{l} 28\,AzH^3\,(2^{mol} = 1^l) + \text{eau}\,(4^l) \\ \quad = 28\,AzH^3\,(28^{mol} = 18^l) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad + 0^{Cal},3 \end{array} \right.$

à 13°, et

(4) $\left\{ \begin{array}{l} 42\,AzH^3\,(3^{mol} = 1^l) + \text{eau}\,(4^l) \\ \quad = 42\,AzH^3\,(42^{mol} = 18^l) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad + 0^{Cal},7 \end{array} \right.$

également à 13° (¹).

La variation de la chaleur de dilution de l'ammoniaque étant de $0^{Cal},7 - 0^{Cal},3 = 0^{Cal},4$, les phénomènes thermiques correspondant à la neutralisation de la base complexe ne diffèrent que de $0^{Cal},3 - 0^{Cal},4 = -0^{Cal},1$; on peut les regarder comme égaux aux erreurs d'expériences près.

Chaleur de formation. — Pour voir comment varie la chaleur de formation de la base cuproammonique, examinons d'abord la chaleur de formation du sulfate cuproammonique.

(5) $\left\{ \begin{array}{l} SO^4Cu\ \text{diss.}\,(1^{mol} = 4^l) + 28\,AzH^3\ \text{diss.}\,(2^{mol} = 1^l) \\ \quad = SO^4Cu\,28\,AzH^3\ \text{diss.}\,(\text{dans } 18^l) \ldots\ldots\ldots \quad + 21^{Cal},0 \end{array} \right.$

à 15°.

(6) $\left\{ \begin{array}{l} SO^4Cu\ \text{diss.}\,(1^{mol} = 4^l) + 42\,AzH^3\ \text{diss.}\,(3^{mol} = 1^l) \\ \quad = SO^4Cu\,42\,AzH^3\ \text{diss.}\,(\text{dans } 18^l) \ldots\ldots\ldots \quad + 21^{Cal},8 \end{array} \right.$

à 14°. La différence entre les dégagements de chaleur cons-

(¹) On a eu fréquemment besoin de connaître les chaleurs de dilution de liqueurs ammoniacales, spécialement les chaleurs de dilution de $28\,AzH^3$ entre 9^l et 56^l; on a mesuré expérimentalement un assez grand nombre de ces chaleurs de dilution, et on a pris pour chacune la moyenne des observations concordantes ; puis, on a tracé une courbe en portant en ordonnées les chaleurs de dilution de $28\,AzH^3$ à partir de 9^l et en abscisses le nombre de litres d'eau ajoutés aux 9^l de la solution primitive. C'est avec cette courbe qu'on a calculé toutes les chaleurs de dilution de liqueurs ammoniacales dont il sera fait usage dans la suite.

tatés dans les expériences (5) et (6) est de $0^{Cal},8$; sur ces $0^{Cal},8$, $0^{Cal},4$ doivent être attribués à la dilution de l'ammoniaque en excès, d'après les expériences (3) et (4); il reste $0^{Cal},4$ qui proviennent de la diminution de la dissociation du sulfate cuproammonique sous l'influence d'un excès d'ammoniaque.

Des équations (2) et (5) nous avons déduit

$$(7)\quad \left\{ \begin{array}{l} CuO \text{ préc.} + 28\,AzH^3 \text{ diss.} \ (2^{mol} = 1^l) \\ \quad CuO\,28\,AzH^3 \text{ diss. (dans } 14^l) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad + 4^{Cal},2 \end{array} \right.$$

Les équations (1) et (6) permettent de même d'écrire :

$$(8)\quad \left\{ \begin{array}{l} CuO \text{ préc.} + 42\,AzH^3 \text{ diss.} \ (3^{mol} = 1^l) \\ \quad = CuO\,42\,AzH^3 \text{ diss. (dans } 14^l) \ldots\ldots\ldots\ldots \quad + 4^{Cal},7 \end{array} \right.$$

Il n'y a pas à tenir compte dans cette réaction de la dilution de l'ammoniaque libre, puisque l'oxyde de cuivre est solide. La comparaison des équations (7) et (8) montre que le dégagement de chaleur provenant de la diminution de la dissociation de la base cuproammonique est faible. Il est d'ailleurs le même que celui qui se rapporte au sulfate cuproammonique : c'est pourquoi la chaleur de neutralisation de la base cuproammonique ne varie pas.

II. — Influence de la dilution.

Chaleur de formation. — En diluant la dissolution renfermant $CuO\,28\,AzH^3$ par l'eau pure on a constaté les dégagements de chaleur suivants :

De 10^l à 14^l.	De 14^l à 28^l.	De 28^l à 56^l.	Expérience de vérification De 10^l à 56^l.
$+0^{Cal},4$	$+0^{Cal},5$	$+0^{Cal},4$	$+1^{Cal},2$

à 12°, chacun de ces nombres étant la moyenne de plusieurs déterminations. A côté de la base complexe, il y a un excès d'ammoniaque libre. La dilution de $28\,AzH^3$ pro-

duit à 13° :

De 10^l à 14^l.	De 14^l à 28^l.	De 28^l à 56^l.
$+0^{Cal},45$	$+0^{Cal},8$	$+0^{Cal},6$

La dilution de la dissolution $CuO\,28\,AzH^3$ par l'eau pure produisant des dégagements de chaleur moins grands que celle de $28\,AzH^3$, il y a lieu d'admettre que le phénomène thermique provenant seulement de la base complexe est une absorption de chaleur, par suite que la dissociation de cette base croît par la dilution ; mais l'absorption de chaleur est très faible et par conséquent la dissociation croît très peu.

Chaleur de neutralisation. — D'autre part la dilution de $SO^4Cu\,28\,AzH^3$ de 18^l à 32^l et de 32^l à 60^l n'a donné lieu à aucun phénomène thermique appréciable, l'absorption de chaleur produite par la dilution du sel étant compensée par le dégagement de chaleur provenant de la dilution de l'ammoniaque libre. Par suite :

$CuO\,28\,AzH^3$ diss. (dans 28^l) + SO^4H^2 diss. ($1^{mol} = 4^l$)
 = $SO^4Cu\,28\,AzH^3$ diss. (dans 32^l) .... $+35^{Cal},0$
$CuO\,28\,AzH^3$ diss. (dans 56^l) + SO^4H^2 diss. ($1^{mol} = 4^l$)
 = $SO^4Cu\,28\,AzH^3$ diss. (dans 60^l) .... $+34^{Cal},6$

La chaleur de neutralisation diminue par la dilution parce que l'absorption de chaleur produite par la dissociation du sel est plus grande que celle qui provient de la dissociation de la base.

On doit observer que dans les deux expériences où la dilution dépasse 28^l, les erreurs peuvent devenir assez fortes; mais on les a certainement atténuées en prenant la moyenne de plusieurs déterminations. D'ailleurs, pour ces dilutions on a voulu simplement faire connaître le sens et l'ordre de grandeur des phénomènes thermiques produits.

En somme dans les limites de $CuO\,28\,AzH^3 = 10^l$ à

$CuO 28 AzH^3 = 56^l$ et de $CuO 28 AzH^3$ (dans 14^l) à $CuO 42 AzH^3$ (dans 14^l), la chaleur de combinaison de l'hydrate cuivrique et de l'ammoniaque et la chaleur de neutralisation de la base cuproammonique formée varient très peu ; leurs variations ne sont que de quelques dixièmes de calorie, si l'on a soin de déduire dans les phénomènes thermiques observés la partie qui correspond à la dilution de l'ammoniaque libre. Nous pouvons conclure que les nombres indiqués pour la dissolution $CuO 28 AzH^3 = 14^l$ restent exacts pour toutes les dissolutions comprises dans un large intervalle : c'était le résultat que nous nous étions proposé d'établir.

On doit remarquer en outre que la dissociation de la base contenue dans la dissolution $CuO 28 AzH^3 = 14^l$ paraît faible ainsi que celle de ses sels $SO^4Cu 28 AzH^3$ (dans 18^l) par exemple.

CHAPITRE VII.

Déplacement des bases fortes par la base cuproammonique.

D'après ce qui a été vu dans le Chapitre précédent, la base complexe qui résulte de l'union de l'oxyde de cuivre et de l'ammoniaque est une base très puissante dont les chaleurs de neutralisation sont considérables. J'ai voulu comparer cette base complexe aux bases simples les plus fortes; dans ce but, j'ai étudié son action sur les sels d'ammoniaque, de potasse et de chaux et l'action inverse de l'ammoniaque et de la potasse sur les sels cuproammoniques.

Ces deux réactions se vérifient l'une par l'autre au point de vue thermochimique. Si nous prenons en effet l'exemple de la potasse, nous pouvons former les deux cycles :

Premier cycle :

SO^4H^2 diss. ($1^{mol} = 4^l$) + $CuO 28 AzH^3$ diss. (dans 14^l)
 = $SO^4Cu 28 AzH^3$ diss. (dans 18^l)........ .... $+q_1$

$SO^4Cu 28 AzH^3$ diss. (dans 18^l) + $2KOH$ ($1^{mol} = 2^l$)... $+q_2$

Second cycle :

SO^4H^2 diss. ($1^{mol} = 4^l$) + $2KOH$ diss. ($1^{mol} = 2^l$)
  = SO^4K^2 diss. ($1^{mol} = 8^l$)........................ $+q_3$

SO^4K^2 diss. ($1^{mol} = 8^l$) + $CuO\,28AzH^3$ diss. (dans 14^l). $+q_4$

Il est clair qu'on doit avoir :

$$q_1 + q_2 = q_3 + q_4$$

ou

$$q_4 - q_2 = q_1 - q_3$$

(Berthelot, *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 66). La différence des phénomènes thermiques observés dans l'action de la base B sur un sel de la base B′ et l'action de B′ sur un sel de B est égale à la différence des chaleurs de neutralisation de B et de B′.

I. — Action de la base cuproammonique sur les sels ammoniacaux.

On a trouvé à 13° :

$CuCl^2\,28AzH^3$ diss. (dans 18^l)
  + $2AzH^3$ diss. ($1^{mol} = 2^l$)................ $+0^{Cal},0$

$CuO\,28AzH^3$ diss. (dans 14^l)
  + $2AzH^4Cl$ diss. ($1^{mol} = 4^l$).............. $+7^{Cal},1$

Comme vérification, on voit que la différence $7^{Cal},1$ des deux nombres obtenus est égale à la différence

$$32^{Cal},1 - 24^{Cal},9 = 7^{Cal},2$$

des chaleurs de neutralisation par $2HCl$ ($1^{mol} = 2^l$) de la base complexe contenue dans la solution $CuO\,28AzH^3 = 14^l$ et de l'ammoniaque. Les deux nombres obtenus montrent que la base cuproammonique déplace à peu près intégralement l'ammoniaque de ses sels ; quand on ajoute une solu-

tion ammoniacale d'hydrate cuivrique à du chlorhydrate d'ammoniaque, il se produit le chlorure de la base complexe en présence d'un excès d'ammoniaque libre. Un tel résultat explique le fait déjà observé par Berzélius, signalé depuis par divers auteurs (Péligot, Maumené), que la dissolution d'hydrate cuivrique dans l'ammoniaque est beaucoup facilitée par l'addition d'un sel ammoniacal. En effet la base cuproammonique déplace l'ammoniaque de son sel et ce déplacement donne lieu à un dégagement de chaleur ($7^{Cal},1$) plus grand que celui qui correspond à la formation même de la base ($4^{Cal},3$). D'ailleurs ce qu'on obtient c'est un sel de la base complexe, non la base elle-même, et ce sel est beaucoup plus soluble que la base.

II. — Action sur les sels de potassium.

On a trouvé à 13° :

(1) $\left\{ \begin{array}{l} SO^4Cu\,2.8AzH^3 \text{ diss. (dans } 18^l) \\ \quad + 2KOH \text{ diss. } (1^{mol} = 2^l) \ldots\ldots\ldots\ldots \end{array} \right.$ $-2^{Cal},8$

(2) $\left\{ \begin{array}{l} CuO\,2.8AzH^3 \text{ diss. (dans } 14^l) \\ \quad + SO^4K^2 \text{ diss. } (1^{mol} = 8^l) \ldots\ldots\ldots\ldots \end{array} \right.$ $+0^{Cal},8$

Vérification : différence des deux phénomènes thermiques observés $3^{Cal},6$; différence des chaleurs de neutralisation des deux bases à 13° : $35^{Cal},5 - 31^{Cal},8 = 3^{Cal},7$.

De même

(3) $\left\{ \begin{array}{l} CuCl^2\,2.8AzH^3 \text{ diss. (dans } 18^l) \\ \quad + 2KOH \text{ diss. } (1^{mol} = 2^l) \ldots\ldots\ldots\ldots \end{array} \right.$ $-2^{Cal},9$

(4) $\left\{ \begin{array}{l} CuO\,2.8AzH^3 \text{ diss. (dans } 14^l) \\ \quad + 2KCl \text{ diss. } (1^{mol} = 4^l) \ldots\ldots\ldots\ldots \end{array} \right.$ $+1^{Cal},0$

à la température de 13°.

Vérification : différence des deux phénomènes thermiques

observés $3^{Cal},9$; différence des chaleurs de neutralisation à 13° : $32^{Cal},1 - 27^{Cal},9 = 4^{Cal},2$.

Si l'on veut avoir les nombres correspondant seulement aux déplacements réciproques des deux bases, il faut retrancher les dégagements de chaleur produits par la dilution de l'ammoniaque en excès; après cette soustraction, on trouve pour les expériences (1) et (2) $-3^{Cal},0$ et $+0^{Cal},3$; pour les expériences (3) et (4) $-3^{Cal},1$ et $+0^{Cal},5$. Il y a partage de l'acide entre les deux bases, mais la potasse prend de beaucoup la plus grande partie de l'acide.

En liqueur ammoniacale plus concentrée, la base complexe prend une plus forte proportion de l'acide :

(5) $\left\{ \begin{array}{l} SO^4Cu\,4\,2AzH^3 \text{ diss. (dans } 18^l) \\ \quad + 2KOH \text{ diss. } (1^{mol} = 2^l) \ldots\ldots\ldots\ldots \quad -2^{Cal},8 \end{array} \right.$

(6) $\left\{ \begin{array}{l} CuO\,4\,2AzH^3 \text{ diss. (dans } 14^l) \\ \quad + SO^4K^2 \text{ diss. } (1^{mol} = 8^l) \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +1^{Cal},3 \end{array} \right.$

à 13°. Vérification : différence des effets thermiques observés $4^{Cal},1$; différence des chaleurs de neutralisation à 13° :

$$35^{Cal},8 - 31^{Cal},8 = 4^{Cal},0.$$

Les déplacements réciproques des deux bases sont représentés par $-3^{Cal},2$ et $+0^{Cal},5$ déduction faite de la chaleur de dilution de l'ammoniaque en excès.

Avec le chlorure de potassium, le déplacement de la potasse est un peu plus marqué :

(7) $\left\{ \begin{array}{l} CuO\,4\,2AzH^3 \text{ diss. (dans } 14^l) \\ \quad + 2KCl \text{ diss. } (1^{mol} = 4^l) \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +1^{Cal},5 \end{array} \right.$

à 14°. En déduisant la chaleur de dilution de l'ammoniaque libre, il reste $0^{Cal},7$.

Assurément les dégagements de chaleur correspondant au déplacement partiel de la potasse par la base cuproam-

monique sont faibles; avec la dissolution $CuO\,28\,AzH^3$ et le sulfate de potassium notamment, le dégagement de chaleur ($0^{Cal},3$) est presque de l'ordre des erreurs d'expériences supposées toutes dans le même sens. Mais les nombres obtenus pour la dissolution $CuO\,42\,AzH^3$ ($0^{Cal},5$ et $0^{Cal},7$) sont certainement supérieurs aux erreurs d'expérience.

Le partage de l'acide entre la potasse et la base complexe est d'ailleurs corroboré par l'observation suivante : l'hydrate cuivrique en solution dans l'ammoniaque se précipite partiellement quand la quantité d'ammoniaque devient inférieure à celle qui correspond à la formule $CuO\,25\,AzH^3$ (dans 14^l). Au contraire la dissolution $CuCl^2\,22\,AzH^3 + 2\,KOH$ (le tout dans 14^l) reste parfaitement limpide parce que la base complexe n'y est qu'incomplètement déplacée par la potasse.

On peut encore constater ce partage en utilisant le fait que l'oxyde cuproammonique dissout la cellulose tandis que ses sels ne possèdent pas cette propriété. Si l'on met de la potasse dans la dissolution d'un sel cuproammonique (eau céleste), cette liqueur doit acquérir la propriété de dissoudre la cellulose; c'est en effet ce que l'on constate. Inversement si l'on met un sel de potassium dans une dissolution d'oxyde cuproammonique (liqueur de Schweitzer) contenant de la cellulose, une partie de la cellulose doit être précipitée : c'est encore ce qui a lieu. Cette réaction n'est pas susceptible d'une grande sensibilité; elle permet cependant de reconnaître que si en liqueur étendue le partage est à l'avantage de la potasse, en liqueur concentrée et fortement ammoniacale, il est à l'avantage de la base cuproammonique. On peut même, en versant un excès de chlorure de potassium dans la liqueur de Schweitzer, précipiter intégralement la cellulose qui a été dissoute : la solution filtrée et traitée par

l'acide chlorhydrique concentré ne laisse plus déposer la plus petite parcelle de cellulose; la base cuproammonique peut par suite être transformée tout entière en chlorure cuproammonique par un excès de chlorure de potassium.

Il n'est malheureusement pas possible d'étudier calorimétriquement le partage des acides entre la potasse et la base cuproammonique en liqueur ammoniacale concentrée; les expériences perdent alors toute précision par suite de la grande chaleur de dilution de l'ammoniaque.

Hydrate cuivrique précipité par la potasse dans une solution de sel cuproammonique. — Dans les dissolutions de sels cuproammoniques qui contiennent une faible quantité d'ammoniaque, la potasse détermine la formation d'un précipité d'hydrate cuivrique. C'est l'hydrate bleu de Péligot qui jouit de la propriété de ne pas noircir comme l'hydrate cuivrique ordinaire. Le précipité obtenu avec les dissolutions peu ammoniacales ($CuCl^2 5 AzH^3 = 8^l$ par exemple) ne m'a pas paru présenter trace de cristallisation, même examiné au microscope sous un fort grossissement. Mais si la quantité d'ammoniaque contenue dans la dissolution est plus grande, l'hydrate cuivrique reste quelque temps en sursaturation. La sursaturation dure d'autant plus longtemps que la liqueur est plus ammoniacale; la dissolution $CuCl^2 21 AzH^3 = 10^l$ traitée par $2KOH = 4^l$ se maintient en sursaturation pendant plus de 8 jours. Le précipité qui se dépose des solutions sursaturées est nettement cristallin.

L'hydrate bleu de Péligot précipité par un léger excès de potasse et bien lavé est complètement exempt d'acide; il ne retient que des quantités d'ammoniaque et de potasse inférieures à $\frac{0,5}{100}$ de son poids.

Pensant que cet hydrate pourrait être de l'oxyde cuproammonique dans lequel l'ammoniaque aurait été combinée

très faiblement et se serait dissociée pendant le lavage, j'ai étudié sa composition par un procédé indirect. Après avoir mélangé les deux dissolutions

$$CuCl^2 4 AzH^3 \text{ diss.} = 8^l \qquad \text{et} \qquad 2KOH \text{ diss.} = 8^l,$$

j'ai analysé la liqueur claire surnageante. Par différence j'ai eu la composition du précipité au moment même de sa formation. J'ai d'ailleurs admis pour faire l'analyse de la liqueur claire que le volume du liquide résultant est égal à la somme des deux volumes mélangés : on voit facilement qu'en liqueur étendue, cette condition est à très peu près réalisée. J'ai retrouvé dans la liqueur tout le chlore et la presque intégralité de l'ammoniaque et de la potasse; le précipité même avant d'être lavé est donc de l'hydrate cuivrique et non de l'oxyde cuproammonique. La potasse doit déplacer de l'oxyde cuproammonique; mais cet oxyde cuproammonique se trouvant dans une liqueur peu ammoniacale se dissocie aussitôt en oxyde de cuivre et ammoniaque. On a d'ailleurs obtenu à 13° :

$$CuCl^2 4 AzH^3 \text{ diss}(\text{dans } 8^l) + 2KOH \text{ diss.}(1^{mol} = 4^l) \ldots \quad -3^{Cal},3$$

III. — Action sur les sels de calcium.

$$CuO\,2\,8AzH^3 \text{ diss.}(\text{dans } 14^l) + CaCl^2 \text{ diss.}(\text{dans } 8^l) \ldots \quad +1^{Cal},1$$

à 13°.

Il y a encore partage à l'avantage de la chaux. Mais si l'on emploie la base cuproammonique en liqueur plus ammoniacale, la chaux est déplacée en plus forte proportion et l'on constate la *formation d'un précipité abondant*. On peut d'ailleurs facilement s'assurer que ce précipité n'est pas dû à la présence d'une petite quantité de carbonate dans l'oxyde cuproammonique; il suffit d'agiter préalablement la solution avec un lait de chaux et de la filtrer.

J'ai vérifié que le précipité lavé ne contient ni chlore ni cuivre et est uniquement composé de chaux. J'ai de plus dosé la quantité de chaux qui se précipite dans le mélange des deux liqueurs $CaCl^2$ diss. $= 1^1$ et $CuO\,6\,O\,AzH^3 = 6^1$. Cette dernière solution (qui est à peu près celle qu'on obtient en laissant digérer de l'hydrate bleu de Péligot avec de l'ammoniaque à 22° Baumé) avait été préalablement agitée avec de la chaux, puis filtrée. Dans ces conditions, sur 10 parties de chaux, 8,4 sont précipitées.

En résumé, la base complexe contenue dans les solutions ammoniacales d'hydrate cuivrique est une base très puissante; elle déplace à peu près intégralement l'ammoniaque de ses sels; elle donne lieu à des équilibres avec la potasse; en liqueur concentrée et fortement ammoniacale, elle précipite la plus grande partie de la chaux. Sa force est comparable à celle des bases alcalines.

CHAPITRE VIII.

Sels doubles.

Quand on verse un excès d'acide dans la dissolution d'un sel cuproammonique, on voit la liqueur perdre la couleur bleu foncé caractéristique des solutions cuproammoniques et prendre la couleur des sels de cuivre ordinaires. Il y a destruction de la molécule cuproammonique, formation de sel de cuivre et de sel d'ammoniaque. Ajouté peu à peu, l'acide s'unit en premier lieu à l'ammoniaque libre et la dissolution semble d'abord n'éprouver aucun changement; puis, quand la quantité d'ammoniaque non combinée à l'acide est devenue assez faible, il se produit un précipité verdâtre de sel de cuivre basique; ce précipité se redissout dans un excès d'acide; finalement on obtient une solution de sel de cuivre et de sel d'ammoniaque. Si

l'on évapore une telle solution, il se dépose un sel double de cuivre et d'ammoniaque. J'ai mesuré la chaleur de formation de deux de ces sels doubles, $CuCl^2.2AzH^4Cl.2H^2O$ et $SO^4Cu.SO^4(AzH^4)^2.6H^2O$, pour déterminer la chaleur de transformation du chlorure et du sulfate cuproammoniques à 2^{mol} d'ammoniaque dans le sel double correspondant.

$CuCl^2.2AzH^4Cl.2H^2O$. — Ce sel connu depuis longtemps se prépare très facilement en évaporant et laissant refroidir une solution renfermant deux poids moléculaires de chlorhydrate d'ammoniaque pour un poids moléculaire de chlorure cuivrique. Il perd toute son eau à 120°.

$CuCl^2.2AzH^4Cl.2H^2O$. — *Analyses.*

	Trouvé pour 100.	Calculé.
AzH^3	12,17; 12,25	12,29
Cu	22,94; 22,92	22,91
Cl	»	51,08
H^2O	12,74	12,98

Chaleur de formation. — Quand on mélange une dissolution de chlorure cuivrique et une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque, il ne se produit pas de dégagement de chaleur appréciable.

$CuCl^2$ diss. + $2AzH^4Cl$ diss. = ... $+0^{Cal},0$

La chaleur de formation du composé dissous est donc sensiblement nulle. On a vu qu'au contraire l'addition d'ammoniaque à la solution d'un sel cuivrique donne lieu à un phénomène thermique important par suite de la constitution de la base cuproammonique et surtout de la substitution de cette base à l'oxyde de cuivre. Dans le cas présent, il ne se fait pas de composé cuproammonique ;

les deux sels s'unissent simplement avec une énergie très faible.

La dissolution dans l'eau du sel anhydre a donné le résultat :

$$CuCl^2.2AzH^4Cl\,sol. + eau = CuCl^2.2AzH^4Cl\,diss.... \quad +4^{Cal},5$$

à 22°.

On déduit de là :

$$CuCl^2 sol. + 2AzH^4Cl\,sol. = CuCl.2AzH^4Cl\,sol....... \quad -0^{Cal},7$$

Le sel double solide est formé à partir des deux sels simples solides avec une absorption de chaleur, c'est là un cas exceptionnel, mais dont il existe cependant d'autres exemples.

D'autre part, on a trouvé :

$$CuCl^2.2AzH^4Cl.2H^2O\,sol. + eau$$
$$= CuCl^2.2AzH^4Cl\,diss................. \quad +6^{Cal},2$$

à 21°.

On déduit de là :

$$CuCl^2 sol. + 2AzH^4Cl\,sol. + 2H^2O\,liq.$$
$$= CuCl^2.2AzH^4Cl.2H^2O\,sol.......... \quad -2^{Cal},40$$
$$CuCl^2 sol + 2AzH^4Cl\,sol. + 2H^2O\,sol.$$
$$= CuCl^2.2AzH^4Cl.2H^2O\,sol.......... \quad -5^{Cal},50$$

Le composé $CuCl^2.2AzH^4Cl.2H^2O$ paraît être le seul sel étudié jusqu'ici, dont la chaleur d'hydratation à partir de l'eau liquide soit négative :

$$CuCl^2.2AzH^4Cl\,sol. + 2H^2O\,liq.$$
$$= CuCl^2.2AzH^4Cl\,2H^2O\,sol........... \quad -1^{Cal},7$$

Nous pouvons maintenant calculer la perte d'énergie qui correspond à la transformation du chlorure cuproammo-

nique $CuCl^2 2AzH^3$ dans le sel double $CuCl^2.2AzH^4Cl$.

$$CuCl^2 2AzH^3 \text{ sol} + 2HCl \text{ gaz} = CuCl^2.2AzH^4Cl \text{ sol} \dots\dots + 38^{Cal},9$$

On voit que cette transformation correspond à un dégagement de chaleur considérable; le gaz ammoniac a beaucoup d'affinité pour le chlorure cuivrique; mais il en a encore plus pour l'acide chlorhydrique.

De même à l'état dissous.

$$CuCl^2 4AzH^3 \text{ diss.} (8^l) + 4HCl \text{ diss} \dots\dots + 31^{Cal},75$$

$SO^4Cu.SO^4(AzH^4)^2.6H^2O$. — Ce sel appartient à la série des sulfates doubles magnésiens; sa préparation et ses propriétés sont trop connues pour que j'aie à y revenir. Je l'ai déshydraté en le chauffant progressivement à 130°.

Perte d'eau : trouvé pour 100... 27,13; calculé....... 27,03

Le composé anhydre a donné à l'analyse les nombres suivants :

$SO^4Cu.SO^4(AzH^4)^2$.

	Trouvé pour 100.	Calculé.
AzH^3..............	11,59; 11,79	11,69
Cu................	21,44	21,78
SO^4...............	»	65,82

Je signalerai que tandis que le sulfate de cuivre est entièrement blanc quand il est anhydre, le sulfate double de cuivre et d'ammoniaque même parfaitement déshydraté conserve une légère teinte verte : le fait analogue avait déjà été indiqué pour le sulfate double de cuivre et de potassium.

Chaleur de formation. — Le mélange du sulfate de

cuivre dissous et du sulfate d'ammoniaque dissous ne donne lieu qu'à un effet thermique négligeable, comme celui du chlorure cuivrique dissous et du chlorhydrate d'ammoniaque dissous. Les deux sulfates comme les deux chlorures ne sont unis en solution qu'avec une énergie très faible.

La chaleur de dissolution de $SO^4Cu.SO^4Am^2.6H^2O$ a été déterminée par Favre. Cet auteur a trouvé :

$SO^4Cu.SO^4Am^2.6H^2O$ sol. + eau
= $SO^4Cu.SO^4Am^2$ diss. . . . . $-10^{Cal},6$

On déduit de là :

SO^4Cu sol. + SO Am^2 sol. + $6H^2O$ liq.
= $SO^4Cu.SO^4Am^2.6H^2O$ sol. $+24^{Cal},0$

SO^4Cu sol. + SO^4Am^2 sol. + $6H^2O$ sol.
= $SO^4Cu.SO^4Am^2.6H^2O$ sol. $+14^{Cal},6$

J'ai mesuré la chaleur de dissolution du sel double anhydre :

$SO^4Cu.SO^4Am^2$ sol + eau (8^l)
= $SO^4Cu.SO^4Am^2$ diss. ($1^{mol} = 8^l$). . . . . $+9^{Cal},85$

à 14°, ce qui donne :

SO^4Cu sol. + SO^4Am^2 sol. = $SO^4Cu.SO^4Am^2$ sol . . . $+3^{Cal},55$

La chaleur de fixation des 6^{mol} d'eau prises à l'état liquide est de $20^{Cal},45$; celle des 6^{mol} d'eau prise à l'état solide est de $+14^{Cal},60$. Ce sont là des dégagements de chaleur fort importants : on peut dire que l'eau constitue le lien principal du système.

Je signalerai que la même remarque peut être faite à propos des autres sulfates doubles de la série magné-

sienne, dont la chaleur de formation a été déterminée :

	Cal
SO^4Cu sol. + SO^4Am^2 sol. + $6H^2O$ sol. = $SO^4Cu.SO^4Am^2.6H^2O$ sol.	+ 14,6
SO^4Mn sol. + SO^4Am^2 sol. + $6H^2O$ sol. = $SO^4Mn.SO^4Am^2.6H^2O$ sol.	+ 11,7
SO^4Mg sol. + SO^4Am^2 sol. + $6H^2O$ sol. = $SO^4Mg.SO^4Am^2.6H^2O$ sol.	+ 17,9
SO^4Cu sol. + SO^4K^2 sol. + $6H^2O$ sol. = $SO^4Cu.SO^4K^2.6H^2O$ sol.	+ 13,4
SO^4Zn sol. + SO^4K^2 sol. + $6H^2O$ sol. = $SO^4Zn.SO^4K^2.6H^2O$ sol.	+ 14,3
SO^4Mg sol. + SO^4K^2 sol. + $6H^2O$ sol. = $SO^4Mg.SO^4K^2.6H^2O$ sol.	+ 14,2

Tandis que :

	Cal
SO^4Cu sol. + SO^4Am^2 sol. = $SO^4Cu.SO^4Am^2$ sol.	+ 3,55
SO^4Cu sol. + SO^4K^2 sol. = $SO^4Cu.SO^4K^2$ sol.	+ 0,2
SO^4Zn sol. + SO^4K^2 sol. = $SO^4Zn.SO^4K^2$ sol.	+ 3,9
SO^4Mn sol. + SO^4K^2 sol. = $SO^4Mn.SO^4K^2$ sol.	+ 0,8

Dans tous les cas, la chaleur d'hydratation du sel double anhydre est beaucoup plus grande que sa chaleur de formation. D'ailleurs, ces différents sels ont tous des chaleurs de formation et des chaleurs d'hydratation du même ordre, ce qui est naturel, puisqu'ils ont des constitutions analogues, étant isomorphes.

Calculons le dégagement de chaleur qui correspond à la transformation de $SO^4Cu\,2AzH^3$ en $SO^4Cu.SO^4Am^2$. Nous trouvons :

$SO^4Cu\,2AzH^3$ sol. + SO^4H^2 sol. = $SO^4Cu.SO^4Am^2$ sol. .... $+ 26^{Cal},30$

D'autre part :

$$SO^4Cu\,4AzH^3 \text{ diss. } (8^l) + 2SO^4H^2 \text{ diss.} = 40^{Cal},0.$$

Comme pour les chlorures, les dégagements de chaleur qui accompagnent la transformation sont considérables.

On peut, en partant de l'oxyde cuivrique, de l'ammoniaque et d'un acide, arriver au sel double de cuivre et d'ammoniaque par deux chemins différents, soit par l'intermédiaire du sel de cuivre et du sel d'ammoniaque, soit par l'intermédiaire du sel cuproammonique. Les déterminations effectuées au cours de ce travail font connaître les variations d'énergie qui se produisent dans la seconde série de réactions : l'oxyde de cuivre et l'ammoniaque se combinent avec une faible perte d'énergie ; l'oxyde cuproammonique formé se change en sel cuproammonique avec un grand dégagement de chaleur ; enfin, le passage du sel cuproammonique au sel double de cuivre et d'ammoniaque produit encore une perte d'énergie considérable.

CONCLUSIONS.

Les principaux résultats acquis au cours de ce travail sont les suivants :

1° Le chlorure, le sulfate et l'acétate cuivriques dissous dégagent des quantités de chaleur sensiblement égales en se combinant à l'ammoniaque. Cette relation interprétée à l'aide de la loi des modules montre que les composés ammoniacaux du cuivre doivent être considérés comme les sels de bases complexes formées par l'union de l'ammoniaque et de l'hydrate cuivrique.

2° Les chlorures et les sulfates cuproammoniques anhydres de formules correspondantes sont formés à partir du sel cuivrique et du gaz ammoniac avec des dégagements de chaleur très voisins. On doit en conclure que ces corps renferment des radicaux complexes qui se transportent sans altération de l'un à l'autre. L'ammoniac, en se combinant à un sel cuivrique, s'unit au métal ; il en résulte la

constitution de radicaux où l'hydrogène de l'ammonium est remplacé par un atome de cuivre et d'autres groupements ammonium.

Les relations trouvées à propos des sels cuproammoniques sont probablement vérifiées par d'autres combinaisons ammoniacales analogues et en particulier par celles des sels de la série magnésienne. Il y a lieu de comparer ces combinaisons aux sels d'ammoniaques substituées organiques; on ne saurait, par contre, les assimiler aux hydrates dont on les a si souvent rapprochées.

3° L'oxyde de cuivre et l'ammoniaque dissoute ne produisent, en se combinant, qu'un faible dégagement de chaleur; la base complexe qui résulte de leur union est une base très puissante, dont les chaleurs de neutralisation sont notablement supérieures à celles de l'oxyde de cuivre et de l'ammoniaque pris isolément. Cette base déplace à peu près intégralement l'ammoniaque de ses sels, elle donne lieu à des équilibres avec la potasse; en liqueur concentrée et fortement ammoniacale, elle précipite la plus grande partie de la chaux. Sa force est donc comparable à celle des bases alcalines.

J'ai d'ailleurs montré que les chaleurs de formation et de neutralisation de la base cuproammonique dissoute varient peu pour des dissolutions comprises dans un intervalle étendu de dilution et de richesse en ammoniac; et j'ai discuté l'état de dissociation de cette base, ainsi que celui de ses sels.

4° Pour mesurer la chaleur de formation des sels cuproammoniques anhydres, j'ai eu d'abord à m'occuper de leur préparation. J'ai obtenu avec le gaz ammoniac liquéfié les deux corps $CuCl^2 6 AzH^3$ et $SO^4Cu 5 AzH^3$; j'ai examiné ensuite les composés qui s'en déduisent par des dissociations effectuées méthodiquement sous la pression atmosphérique; j'ai préparé ainsi les deux sels $CuCl^2 4 AzH^3$

et $SO^4Cu\,4AzH^3$, dont l'existence n'avait pas encore été signalée ; j'ai indiqué avec précision les conditions de formation des autres composés. Les chlorures et les sulfates cuproammoniques formés à partir du sel cuivrique et du gaz ammoniac avec des dégagements de chaleur très voisins possèdent aussi la même tension de dissociation à des températures rapprochées. Par leur composition et leur chaleur de formation, ces sels complexes présentent des analogies étroites avec les composés correspondants du zinc.

5° On ne connaissait comme chlorure cuproammonique cristallisé que le sel $CuCl^2\,4AzH^3\,H^2O$. En opérant à diverses températures, avec des solutions de différentes richesses en ammoniac, j'ai pu préparer à l'état cristallisé les corps $CuCl^2\,5AzH^3\,\frac{3}{2}H^2O$ et $CuCl^2\,2AzH^3\,\frac{1}{4}H^2O$. Ces composés, en comblant les lacunes que présentait la série des chlorures cuproammoniques cristallisés, la rendent tout à fait semblable à la série correspondante des chlorures de zinc ammoniacaux. Les chaleurs de formation des chlorures et du sulfate cuproammoniques cristallisés font connaître l'affinité pour l'eau des sels anhydres.

6° J'ai indiqué la chaleur de transformation du chlorure et du sulfate cuproammoniques à 2^{mol} d'ammoniaque dans les sels doubles correspondants de cuivre et d'ammoniaque : ces chaleurs de transformation sont considérables. L'oxyde de cuivre et l'ammoniaque se combinent avec une faible perte d'énergie ; l'oxyde cuproammonique formé se change en sel cuproammonique avec un grand dégagement de chaleur ; enfin, le passage du sel cuproammonique au sel double de cuivre et d'ammoniaque produit encore une perte d'énergie très importante.

SUR LES DÉFORMATIONS DES CORPS SOLIDES;

Par M. H. BOUASSE.

Professeur à l'Université de Toulouse.

Dans le travail qu'on va lire, j'expose en résumé les méthodes que j'ai suivies et les résultats que j'ai obtenus dans l'étude des déformations des corps solides. J'ai publié, sur ces questions, de longs et nombreux Mémoires qui ont paru dans les *Annales de Physique et de Chimie*, dans le *Journal de Physique*, et, pour la plupart, dans les *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*. Outre que les physiciens ne songent généralement pas à consulter cette dernière publication qui se trouve pourtant dans toutes les bibliothèques universitaires, même à l'étranger, ils pourraient être rebutés par la masse même de ces travaux. Il me paraît nécessaire d'en indiquer brièvement l'essentiel, pour les engager à s'y reporter au besoin, et surtout pour éviter qu'ils ne recommencent des expériences (que j'ai faites avec le plus grand soin) sans les connaître, et, par conséquent, sans chercher à les dépasser par la précision dans les définitions et par la perfection de la technique.

Je suppose le lecteur au courant de la question des déformations des corps solides : je ne ferai donc aucun historique, on trouvera sur ce point, dans mes Mémoires, tous les éclaircissements désirables. Voici d'abord la liste de mes publications : elles sont marquées d'un numéro d'ordre par lequel je les désignerai dans le courant de ce travail.

Annales de Chimie et de Physique.

1. Torsion des fils fins. 63 pages (t. XI, 1897).

2. Pertes d'énergie dans les phénomènes de torsion. 39 pages (t. XIV, 1898).

3. Définition de la mollesse des fils métalliques. 8 pages (t. XIV, 1898).

4. Sur la théorie des déformations permanentes, avec un Appendice sur la filière. 43 pages (t. XXIII, 1901).

Journal de Physique.

5. Expériences de torsion. 12 pages (t. VIII, 1899).

6. Petites oscillations de torsion. 12 pages (t. I, 1902).

Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse.

7. Oscillations à peu près sinusoïdales. 76 pages (t. XI, 1897).

8. Exposé et discussion des principales expériences de torsion. 25 pages (t. XII, 1898).

9. Courbes de déformation. Première Partie, 25 pages (t. XII, 1898). Seconde Partie, 44 et 54 pages (t. I, 1899); 65 et 36 pages (t. II, 1900); 66 et 35 pages (t. III, 1901); 90 pages (t. IV, 1902).

La seconde partie du Mémoire n° **9** est composée de neuf chapitres formant des mémoires indépendants.

Enfin, on consultera (*Sur les Méthodes d'Essai*) un travail paru dans le *Bulletin de la Société d'Encouragement*, 1903, et l'on trouvera des considérations générales sur la question des déformations des solides dans un article de la *Revue générale des Sciences* (1903).

Il est clair que la lecture du présent travail ne peut en aucune manière suppléer à la lecture des Mémoires

in extenso. La question que je traite n'est pas actuellement dans un état où l'on puisse espérer la résumer en quelques pages; j'en connais trop les difficultés pour avoir cette prétention : elle attend son Newton ou son Ampère. Je veux seulement, en une sorte de table des matières étendue et raisonnée, dire de quels sujets je me suis occupé, afin que ceux qu'ils intéressent puissent se reporter sans peine à mes Mémoires. Je me garderai même d'énoncer des formules trop précises qu'on serait tenté de prendre au pied de la lettre sans se soucier des restrictions nécessaires.

J'ai toujours opéré sur des fils relativement fins et longs. Généralement ils avaient un diamètre voisin de $0^{mm},5$ et une longueur voisine de 1^{m}. Mes expériences ont surtout porté sur le platine, l'argent, le cuivre, qui réalisent le mieux possible le métal *sans propriétés exceptionnelles*. Chaque expérience est exécutée avec un fil neuf; il est essentiel d'avoir à sa disposition une grande quantité de fils qui soient au début bien semblables entre eux. Je les repasse moi-même à la filière avant de leur faire subir aucune autre opération.

I. — Généralités sur les courbes de déformation et sur le moyen d'en déterminer la forme.

Il importe tout d'abord de connaître la loi qui relie l'allongement à la charge, ou la torsion au couple, quand on augmente la charge et le couple jusqu'aux valeurs les plus grandes que le fil puisse supporter. On dit alors que l'on fait *l'essai de traction ou l'essai de torsion*.

Nous représenterons nos résultats par une courbe tracée dans le plan des allongements et des charges l, P, ou des torsions et des couples α, C. Les allongements et les torsions sont portés en abscisses : ce sont les variables géométriques.

Le résultat obtenu dépend de la loi suivant laquelle les courbes sont parcourues en fonction du temps.

Notre premier soin a donc été de définir, de la manière la plus complète, les opérations imposées.

Dans l'essai de traction, la charge varie proportionnellement au temps, ce qu'on obtient à l'aide d'un écoulement uniforme d'eau tombant dans un seau. On peut supprimer et rétablir instantanément l'écoulement et modifier sa vitesse. La courbe est automatiquement enregistrée sur un cylindre tournant dont la rotation uniforme est elle-même obtenue par un écoulement d'eau. L'appareil, très simple, fonctionne avec une régularité parfaite. On trouvera sa description complète, **9**, Chap. III, p. 332.

Dans l'essai de torsion, la torsion varie proportionnellement au temps. Le fil est fixé à un axe qui tourne d'un mouvement uniforme. Ce mouvement est obtenu à l'aide d'un moteur électrique maintenu à vitesse constante par un régulateur de Watt. Des poulies de renvoi et des inverseurs permettent de relier le moteur à un appareil quelconque situé dans le laboratoire, d'arrêter ou de rétablir instantanément le mouvement, d'en changer le sens et la vitesse. On trouvera la description des appareils définitivement employés, **9**, Chap. VI, p. 431.

Pour mesurer le couple correspondant à une torsion déterminée, j'ai employé de nombreux dynamomètres. D'après un principe général qui m'a toujours guidé, mes appareils de mesure sont à indications continues.

Les dynamomètres ont été le plus souvent basés sur le principe du bifilaire ; ils ont souvent varié de forme. On trouvera la description des principales combinaisons employées dans les Mémoires **1** et **2**, mais surtout, **9**, Chap. VI, p. 435. J'ai quelquefois utilisé un dynamomètre formé d'un ressort spiral ; il est décrit, **9**, Chap. IX, p. 363.

Essai de traction (9, Chap. III).

Le Chapitre III de la seconde Partie du Mémoire 9 est consacré à l'étude de l'essai de traction. Voici le résumé de mes résultats.

J'étudie d'abord la forme générale des courbes obtenues avec un fil aussi parfaitement recuit qu'il est possible, c'est-à-dire ramené à la plus grande mollesse (*voir*, pour la discussion des effets généraux du recuit, 9, Chap. II, p. 207 et sq.). Je montre à quel point il est inutile de chercher à les représenter par une équation sous forme finie, puisque les conditions de la description interviennent. J'étudie ensuite pour le cuivre les effets du recuit dans l'air, dans l'hydrogène, dans l'azote. En particulier, prenant du fil fortement étiré à la filière, je trace le faisceau des courbes pour lequel le temps de recuit est pris comme paramètre variable, et je détermine les variations de ce faisceau quand on modifie la température T du recuit. Enfin, je cherche quelles modifications se produisent dans la courbe de traction d'un fil parfaitement ramolli par le recuit, quand on fait l'essai à des températures supérieures à la température ordinaire.

Ces préliminaires posés, j'entre dans l'étude particulière de l'influence de la vitesse de charge. La longueur du fil n'est pas une fonction déterminée du poids : si l'on arrête par exemple l'écoulement de l'eau et par conséquent l'accroissement de la charge, le fil n'en continue pas moins à s'allonger.

J'ai d'abord déterminé l'influence de la vitesse de charge sur la forme de la courbe de traction : l'influence de cette vitesse, faible à froid, s'exagère beaucoup à chaud.

A partir d'un point de la courbe de traction, maintenons la charge constante. Le fil continue à s'allonger.

L'expérience montre que ce phénomène dépend considérablement de la vitesse avec laquelle la courbe de traction a été décrite, et aussi de la position du point d'arrêt sur la courbe de traction.

Les allongements à charge constante n'ont pas les mêmes effets que les allongements à charge variable : on le démontre en comparant la courbe de traction obtenue sans discontinuité avec celle qu'on obtient en supprimant l'écoulement et le rétablissant ensuite.

Compliquant encore le problème, on peut se proposer de chercher ce que devient la courbe de traction, quand on la décrit en plusieurs fois avec retour à la charge nulle : cela revient à discuter le principe de Coulomb-Gerstner, énoncé en dernier lieu par Tresca. Le fil est-il devenu parfaitement élastique jusqu'à la charge qu'il a subie une première fois? J'ai démontré que le principe n'est pas rigoureusement satisfait et qu'il n'est même souvent qu'une assez grossière approximation.

L'essai de traction peut porter, non plus sur du fil recuit, mais sur du fil préalablement recuit et plus ou moins allongé à la filière. J'ai comparé le faisceau des courbes du fil étiré à la filière et du fil étiré sans filière. J'ai montré que les allongements par la filière modifient considérablement la courbe de traction et, d'une manière plus générale, que la transformation de la matière dépend non seulement de la variation de forme géométrique, mais encore de la nature des forces qui permettent de l'obtenir. En particulier, j'ai prouvé qu'un fil allongé d'un certain tant pour 100 avec ou sans filière ne se recuit pas suivant les mêmes lois.

J'ai été conduit à étudier les efforts nécessaires pour provoquer le passage dans la filière ; mais, cette étude ayant été reprise d'une manière plus complète dans le Mémoire 4 paru dans ce Recueil, je n'insisterai pas.

Le résultat général du Mémoire que je viens d'analyser

a été de rectifier un certain nombre d'opinions qui avaient droit de cité; comme j'ai exposé ces conséquences dans ce même Mémoire **4**, je crois inutile de répéter mes conclusions.

Essai de torsion (**9**, Chap. VII).

Il y a longtemps qu'on a cherché théoriquement la forme de la première courbe de torsion. J. Thomson a proposé dès 1848 une équation basée sur l'hypothèse de l'existence d'une limite d'élasticité. On trouvera (**9**, Chap. VI, p. 443 et 59) une discussion complète de cette théorie et de la distribution des forces dans la section droite d'un fil tordu. L'expérience montre qu'elle est absolument inadmissible, même pour un fil fortement étiré à la filière et pour lequel on pourrait croire, d'après la forme de la courbe de traction, qu'il existe une limite d'élasticité.

J'ai repris pour la torsion les différents problèmes qui s'étaient présentés pour la traction, d'abord pour des fils parfaitement recuits (p. 86 et 59), puis pour des fils fortement étirés (p. 127 et 59).

J'ai examiné en particulier ce que deviennent les courbes, quand on fait varier la vitesse de torsion, quand on les décrit en plusieurs fois avec des arrêts intermédiaires, quand on les décrit en plusieurs fois avec retour au couple nul; comment varient les couples, lorsqu'on maintient la torsion constante, les conditions étant aussi variées que possible; quels effets produit un allongement avec ou sans filière. Je me suis servi, pour calculer mes expériences, d'une loi de correspondance générale dont il faut maintenant dire quelques mots.

Comparaison des fils de diamètres différents (**5**).

Le Mémoire auquel je renvoie a pour premier but de définir ce qu'on doit appeler une grande et une petite tor-

sion; pour second, de définir comment les opérations doivent être modifiées quand on passe d'un fil à un fil de diamètre différent. Voici l'énoncé de la règle à laquelle je suis parvenu.

On prend des fils de matière identique et de diamètres différents; on les tend par des poids proportionnels à leur section; on leur donne des torsions et détorsions quelconques α en raison inverse de leurs rayons, de sorte que pour tous la variable $\theta = R\alpha$ varie de même. On impose des vitesses $\frac{d\theta}{dt}$ égales à chaque instant pour tous. En représentant les courbes de torsion avec $F = \frac{C}{R^3}$ et $\theta = R\alpha$ pour coordonnées, elles se réduisent, si complexes qu'elles soient, à une seule pour tous les fils : $F = \varphi(\theta)$, $C = R^3\varphi(\alpha R)$.

Bien entendu, il y a autant de courbes que de fonctions du temps $\theta = f(t)$ choisies.

De cette règle générale découle le choix normal de l'unité de torsion : c'est l'arc sur un cercle de rayon égal à celui du fil. On en déduit de plus une série de conséquences sur la technique à employer pour rendre les expériences comparables. Voici l'un de ces corollaires : les aires comprises dans les cycles obtenus avec des fils de diamètres différents dans des conditions comparables sont comme les carrés des rayons.

Dans le cas particulier où la fonction $\varphi(\alpha R)$ se réduit à $K\alpha R$ où K est une constante, on obtient $C = K\alpha R^4$: le rayon s'introduit à la quatrième puissance. On voit combien peu cette loi est essentielle. Ce n'est généralement pas la quatrième puissance des rayons, d'une part, et l'angle de torsion, de l'autre, qui interviennent, mais le cube du rayon et la torsion ramenée au rayon.

II. — Définition et mesure des modules.

On peut affirmer sans paradoxe que l'une des questions les plus difficiles de l'étude de la déformation des corps solides est la définition des modules. On peut se borner à appeler *module de traction* l'expression $l\frac{dP}{dl}$ et *module de torsion* l'expression $\frac{dC}{d\alpha}$: on ne fait alors qu'exprimer un résultat d'expérience, mais on ne définit pas une constante caractéristique. En effet, pour une même charge ou pour un même couple, on peut obtenir une infinité de valeurs différentes de ces expressions suivant la courbe de traction ou de torsion sur laquelle on fait la mesure. Plus généralement, par un point des plans l, P ou α, C, on peut faire passer une infinité de courbes expérimentales qui traversent le point du plan suivant des inclinaisons différentes, c'est-à-dire qui définissent des valeurs différentes des expressions susdites.

J'ai développé (**9**, Chap. I) une autre définition : elle est basée sur la description d'un grand nombre de petits cycles entre deux charges voisines ou deux torsions voisines et leur fixation dans le plan. Elle coïncide avec la définition tirée des phénomènes dynamiques partout où elles ont l'une et l'autre un sens.

La mise en pratique de cette définition nécessite l'emploi d'appareils permettant de faire varier d'une manière systématique une charge ou une torsion. Généralement, on s'arrange de manière que cette variation obéisse à une loi sinusoïdale par rapport au temps, et la partie essentielle des appareils est un excentrique.

Pour déterminer le module de traction par la méthode statique, on impose au fil (**9**, Chap. I, p. 180) une charge périodiquement et sinusoïdalement variable dans le temps,

entre les limites constantes P_1 et P_2. On détermine la variation correspondante de la distance comprise entre deux repères situés aux extrémités du fil. Cette méthode diffère essentiellement de la méthode ordinaire par la manière systématique suivant laquelle la variation de charge est imposée.

Pour réaliser ces conditions on suspend au fil un flotteur cylindrique qui plonge dans un vase où l'on fait varier le niveau de l'eau. Un second vase, communiquant avec le premier, est suspendu à une manivelle dont l'axe est horizontal qui tourne d'un mouvement uniforme. L'allongement est mesuré par la rotation d'un cylindre autour duquel le fil est enroulé et qui porte un miroir.

J'ai étudié avec le plus grand soin le résultat de l'expérience précédente : j'ai montré que l'allongement Δl qui correspond à la petite variation de charge $P_2 - P_1$ dépend de la charge moyenne et diminue quand cette charge augmente. Cela revient à dire que l'inclinaison des petits cycles varie suivant le point du plan l, P où l'on opère. J'ai discuté l'interprétation qu'on peut donner de ce résultat et prouvé que la rectification du fil, c'est-à-dire tout ce qui tend, non seulement à amener le fil à la forme rectiligne, mais à assurer la bonne définition des points entre lesquels on mesure la longueur, produit précisément des effets qui expliquent en partie, et peut-être en totalité, les résultats obtenus.

J'ai étudié (**9**, Chap. I, p. 193 et suiv.) les méthodes dynamiques pour la détermination du module de traction et montré quels résultats bizarres on peut obtenir par la méthode du ressort hélicoïdal.

Pour déterminer le module de torsion par la méthode statique, on impose au fil une torsion périodiquement et sinusoïdalement variable dans le temps, entre des limites fixes et rapprochées α_1 et α_2, et l'on détermine la variation

du couple. On trouvera **9**, Chap. VI, p. 438, et au début du Mémoire **2**, la description des appareils qui permettent d'obtenir automatiquement ces résultats.

La méthode dynamique pour la détermination du module de torsion est trop connue pour qu'il soit utile d'insister : j'ai cherché à la rendre d'une application plus commode et plus précise par des modifications de technique dont on trouvera la description (**9**, Chap. I, p. 186).

Il y a longtemps que des doutes se sont élevés sur le sens à donner au résultat de cette méthode, et par conséquent de la méthode statique, absolument équivalente, que nous avons employée.

J'ai étudié ces critiques dans mon Mémoire n° **6**. Si petit que soit le cycle décrit, son aire n'est jamais rigoureusement nulle. L'expérience complète consisterait à déterminer la forme de la courbe qu'il limite. On se contente de déterminer la durée d'oscillation d'une part, et l'amortissement des oscillations de l'autre. J'ai cherché à quoi ces données pouvaient correspondre.

J'étudie d'abord les lois d'amortissement : on admet généralement que le décrément logarithmique est constant. Je prouve que l'on a comme corollaires de cette première règle les lois suivantes : 1° l'aire comprise dans le cycle est, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle au carré de l'amplitude ; 2° le décrément est indépendant de la longueur du fil ; 3° il est indépendant du diamètre. Ces règles ont été trouvées expérimentalement par un grand nombre d'auteurs.

Les difficultés d'interprétation de la durée d'oscillation sont très grandes. Les forces qui produisent l'amortissement interviennent ou n'interviennent pas sur la durée d'oscillation, suivant les lois auxquelles elles obéissent.

J'ai étudié théoriquement ces questions dans le Mémoire n° **7** (Chap. II, p. 15). On conçoit qu'il est très difficile

de savoir dans quel cas on se trouve, puisque par hypothèse on ne peut pas déterminer les lois de ces forces par la forme de la courbe qui limite le cycle, mais seulement leur effet global sur l'amortissement. Aussi, jusqu'à présent on n'avait pas pu démontrer que ces forces modifiaient la durée d'oscillation; on s'était même souvent contenté, suivant l'exemple de Coulomb, de les supposer proportionnelles à la vitesse, ce qui est d'ailleurs absolument erroné.

Je suis parvenu à donner une solution à ce problème complexe par une méthode détournée, il est vrai, mais qui est la seule que nous possédions. Je compare les variations du module pour les températures 10° et 100°, calculées : 1° d'après les durées d'oscillation, ce qui est la méthode ordinaire; 2° d'après les variations du couple à torsion constante. Les résultats diffèrent d'une quantité hors de proportion avec les erreurs d'expérience. Or, en prenant certaines précautions, on peut admettre que le résultat fourni par la seconde méthode est indépendant des forces qui produisent l'amortissement. Il résulte donc que ces forces interviennent dans le résultat de la première. Effectivement l'amortissement croît quand la température s'élève et la durée d'oscillation croît elle aussi, mais plus que ne l'indique la seconde méthode.

La conclusion du Mémoire n° 6 est d'ailleurs que la plupart des problèmes qui se posent au sujet de la durée d'oscillation et de l'amortissement n'ont pas encore reçu de solution nette.

III. — Cycles de torsion.

Représentation des expériences de Wiedemann.

J'ai cherché à relier par une formule générale les lois complexes et bizarres données par Wiedemann. Elle a

pour base une règle énoncée dans mon Mémoire n° **1**, § III. Pour un fil donné, quel que soit le système antérieur

$$C = \varphi(\alpha)$$

des courbes décrites, si, après avoir tordu dans un sens et atteint un couple quel qu'il soit, on maintient la torsion invariable un temps suffisant et qu'on détorde : quelle que soit la vitesse de détorsion, le quotient $\frac{dC}{d\alpha}$ est, au début de la détorsion, déterminé, invariable et caractérise le fil. Soit $C = \Gamma\alpha$ l'équation de la tangente, Γ est une constante absolue.

Si la condition que la torsion est maintenue un temps suffisant n'est pas satisfaite, on peut obtenir une infinité de valeurs différentes du quotient $\frac{dC}{d\alpha}$ à l'origine de la courbe de détorsion. On trouvera, d'ailleurs, la discussion générale des phénomènes qui se produisent lors d'un changement brusque de vitesse et l'équation qui les régit, au n° **9**, Chap. VI, § IV, p. 455.

Revenons au cas où les parcours sont effectués à petite vitesse et où l'arrêt aux extrémités de ces parcours avant le changement de signe de la vitesse est toujours assez considérable.

M. Brillouin a montré en étudiant mes résultats expérimentaux qu'on pouvait admettre comme première approximation l'identité des parcours à la condition de leur donner pour origine le point où la vitesse a changé de signe. On peut donc les superposer par une simple translation parallèle, ou par une translation accompagnée d'une rotation de 180°, suivant qu'ils correspondent à une torsion ou à une détorsion. Cette règle est soumise à des restrictions qu'on trouvera dans le Mémoire.

J'ai prouvé que les règles précédentes suffisent à remplacer tous les énoncés de Wiedemann avec une fidélité

telle qu'on pourrait soutenir que Wiedemann les connaissait, si l'étrangeté de ses formules et leurs restrictions inutiles ne montraient qu'il n'en est rien. Il attachait par exemple au couple nul une importance qu'il n'a pas; de plus, ne déterminant pas les courbes de torsion à l'aide d'appareils à indications continues, il interpolait ses résultats d'une manière souvent erronée.

Dans le même Mémoire n° **7** je discute l'application du principe de Coulomb-Tresca aux courbes de torsion.

Fixation des cycles de torsion.

Lorsqu'un cycle est répété un grand nombre de fois, il finit par se fixer dans le plan. C'est un cas particulier d'une propriété générale connue depuis de longues années et que les Allemands appellent *accommodation*. Par exemple on décrit des parcours entre les azimuts invariables α_1 et α_2; les couples extrêmes correspondants C_1 et C_2, d'abord variables d'un parcours à l'autre, finissant par prendre des valeurs indépendantes du numéro d'ordre du parcours.

J'ai étudié la manière dont se fixent les cycles de torsion. En particulier j'ai montré (n° **1**, § XV à XXIII) qu'il se produit des dissymétries liées à la manière dont l'opération tout entière a été conduite, dissymétries qu'il serait à peu près impossible de supprimer par la suite à l'aide de déformations isothermiques. On peut seulement compenser en partie une dissymétrie par une autre dissymétrie, mais rien ne prouve que l'ensemble du fil soit devenu symétrique. Il ne faut pas oublier, en effet, que le phénomène de torsion n'est pas homogène et que les phénomènes observés ne sont que les résultats complexes des phénomènes donnés par les cylindres creux infiniment minces coaxiaux qui forment le cylindre total. Cette remarque revient souvent dans mes Mémoires.

Distribution des forces dans la section droite du fil.

Le phénomène de torsion n'étant pas homogène, je me suis proposé de déterminer en chaque point d'une courbe de torsion et de détorsion la loi de distribution des forces dans la section droite du fil. J'ai admis comme une hypothèse nécessaire que les cylindres coaxiaux ne glissent pas les uns sur les autres pendant la torsion : une droite quelconque prise dans la section droite reste droite. C'est même de cette hypothèse que j'ai pu déduire la loi de correspondance générale dont j'ai parlé plus haut (n° **5**).

J'ai d'abord cherché à donner de cette hypothèse une démonstration directe expérimentale (n° **9**, 1re Partie, p. 3). En tordant des cylindres de plomb de 2^{cm} de diamètre dans lesquels j'avais ménagé de petits trous, j'ai montré que ces trous dont le diamètre est d'un ou deux dixièmes de millimètre, ne se bouchent pas. Les mêmes expériences réussissent quand on opère sur des cylindres de cire molle, même de grand diamètre.

J'ai étudié théoriquement à l'aide de cette hypothèse la distribution des forces, en admettant une limite d'élasticité, en un point quelconque d'une courbe de torsion et de détorsion (n° **9**, Chap. VI, § II). J'ai ensuite indiqué comment il est possible de déduire de l'étude des couples la distribution réelle des forces (n° **9**, Chap. VI, § III); enfin j'ai appliqué cette méthode (n° **9**, Chap. VII, nos 19, 20, 21). J'ai pu montrer que les phénomènes diffèrent beaucoup de ce qu'ils seraient dans l'hypothèse de J. Thomson d'une limite d'élasticité.

On verra par le détail des expériences la complexité du matériel nécessaire à de telles expériences et la patience que nécessitent de telles investigations.

Perte d'énergie dans les phénomènes de torsion.

C'est le titre du Mémoire n° **2** paru dans les *Annales de Chimie et de Physique*. J'y considère le cas particulier d'un cycle décrit suivant une loi sinusoïdale par rapport au temps : je détermine la forme des courbes qui limitent les cycles et l'aire qui est enfermée dans cette courbe. Ce Mémoire doit être complété par le n° **7**. La première méthode pour étudier la loi des oscillations d'un disque oscillant librement sous l'action de l'élasticité du fil, consiste à photographier la position du disque à des intervalles égaux de temps. La technique est décrite n° **7**, Chap. I. Le disque est en verre et porte une graduation en degrés ; des procédés spéciaux découvrent l'objectif. Pour prouver la perfection de ma méthode, qu'il me suffise de dire qu'une plaque 13 × 18 contient 132 clichés obtenus à des intervalles de 1 seconde : en 1 ou 2 minutes on remplace la plaque remplie par une autre.

Mais ce procédé est théoriquement imparfait parce que les cycles ne sont pas fermés ; l'amortissement réduit rapidement l'amplitude et il est difficile de tirer de l'expérience des résultats simples. J'ai cherché à diminuer l'amortissement en empruntant l'énergie absorbée par le fil à un corps en mouvement de grand moment d'inertie : je donne (n° **7**, Chap. V) le résumé de mes essais. Mais ici, comme dans la méthode précédente, la résistance de l'air intervient, et j'ai dû me rendre compte de la manière suivant laquelle elle agit sur l'oscillateur. J'ai étudié à ce propos la forme des filets d'air sur des corps animés d'un mouvement oscillatoire : ces expériences s'écartant de mon sujet principal, je n'insiste pas (n° **7**, Chap. III).

J'ai donc été ramené à imposer mécaniquement l'oscillation sinusoïdale et à déterminer à chaque instant le

couple qui résulte de la torsion. L'enregistrement est encore photographique; les appareils sont décrits (n° **7**, Chap. I).

Un des principaux résultats du Mémoire n° **2** est la séparation tranchée des phénomènes pour les grandes et les petites amplitudes : la loi d'amortissement en fonction de l'amplitude et les causes de cet amortissement sont absolument différentes. Cette conclusion résulte de la comparaison de mon Mémoire avec celui de Tomlinson pour les très petites amplitudes. Il n'y a plus à parler de décrément logarithmique pour les grandes amplitudes, et la forme de la courbe qui limite le cycle n'a plus aucun rapport avec l'ellipse qu'on a choisie tant de fois depuis Coulomb pour représenter les phénomènes.

Écrouissage par les cycles de torsion plusieurs fois répétés.

Nous prenons le mot *écrouissage* dans le sens tout à fait général de modification, de transformation de la matière. Nous dirons, par exemple, que les cycles de torsion écrouissent le fil par rapport à la courbe de traction, si cette courbe est modifiée par le fait que l'on a décrit des cycles de torsion. Il importe de savoir suivant quelles lois se fait cet écrouissage (n° **9**, Chap. V, p. 49).

L'expérience montre que ce n'est pas du tout la somme absolue des déformations qui intervient : à mesure que le cycle de torsion se fixe, le fil cesse de s'écrouir au point de vue traction. La matière tend vers un état limite défini, malgré la valeur croissante de la somme absolue des déformations. Cette conclusion a une importance théorique considérable.

Voici une question connexe : est-il possible de diminuer l'écrouissage obtenu par des torsions, au moyen d'autres torsions ou détorsions se succédant suivant certaines lois?

J'ai montré que c'était impossible et que l'analogie si souvent et si légèrement invoquée entre les déformations permanentes et le magnétisme ne conduirait qu'à des conclusions erronées. L'écrouissage est donc une transformation non seulement irréversible, mais encore irrenversable, du moins à température constante.

La question générale de l'écrouissage par torsion pour les courbes de traction est traitée d'une manière plus complète dans le Mémoire **9**, Chap. IV, n^{os} **16** et suivants.

IV. — Viscosité des solides.

L'expérience montre qu'un fil de cuivre de $0^{mm},5$ de diamètre et de 1^m de long peut être tordu de plusieurs centaines de tours sans se rompre, pourvu que la charge qu'il supporte soit assez faible. Ce nombre dépend évidemment de son état de recuit. La plus grande partie de cette torsion est permanente, puisque le fil ne se détord guère que d'une dizaine de tours dans les conditions les plus favorables. A partir d'une certaine torsion, on atteint un couple à peu près indépendant de la torsion mais que l'expérience montre très variable avec la vitesse de torsion. Il résulte de là qu'en faisant varier périodiquement cette vitesse, on peut obtenir dans le plan α, C des courbes ondulées, et dans le plan $\frac{d\alpha}{dt}$, C des courbes à peu près fermées. On mesure par de telles expériences ce qu'on pourrait appeler la *viscosité de la matière*, par analogie avec l'expérience suivante.

Imaginons qu'un vase cylindrique soit porté par un fil métallique. Il entre dans un autre vase cylindrique coaxial et l'on introduit entre les deux vases un liquide visqueux. Si l'on impose un mouvement de rotation à l'extrémité supérieure du fil, il entraîne le premier vase, et sa torsion mesure le frottement qui s'exerce entre le vase fixe et le

vase mobile. On sait que cette torsion dépend de la vitesse.

J'ai déterminé dans un grand nombre de cas particuliers la forme des courbes fermées que je viens de définir. J'avais commencé cette étude dans le Mémoire n° **1**, §§ XLI et XLII; je l'ai reprise avec des appareils plus perfectionnés, n° **9**, Chap. VII, pour des fils recuits, n°s 17 et 18, pour des fils fortement étirés à la filière n°s 35 et 36. Je n'insisterai pas sur les résultats très curieux obtenus, je dirai seulement quelques mots de la technique, n° **9**, Chap. VI, p. 439.

Il s'agissait d'obtenir des vitesses de torsion continûment variables ou variables suivant une loi sinusoïdale quelconque. Pour réaliser ce programme, j'ai employé un disque D horizontal de grand diamètre, en bois recouvert d'une glace épaisse, et entraîné d'un mouvement uniforme. Un petit disque D′ vertical frotte sur le premier et est entraîné par lui. Son axe horizontal est maintenu sensiblement parallèle à un diamètre du disque D et porte une poulie sur laquelle passe le cordon qui imposera grâce à un mécanisme approprié un mouvement de rotation à l'une des extrémités du fil, et par conséquent la torsion de celui-ci. Si nous déplaçons le point de contact des deux disques, nous changerons la vitesse de torsion. Si ce déplacement est produit par un excentrique, la vitesse varie sensiblement suivant une loi sinusoïdale dont nous sommes libres de faire varier les caractéristiques : c'est-à-dire les vitesses maxima et minima d'une part et la période de l'autre. L'expérience montre que la courbe fermée dépend de toutes ces données.

Les courbes obtenues dans le plan $\frac{d\alpha}{dt}$, C ne sont fermées, au moins approximativement, que lorsque la torsion permanente est déjà considérable, surtout si le fil est à peu près parfaitement recuit au début de l'expérience. J'ai étudié égal[illegible]ment les phénomènes tout le long de la courbe

de torsion, alors même que les courbes ne sont plus fermées : j'ai montré comment, peu à peu, la courbe ondulée se boucle, comment les boucles se resserrent et finissent par se superposer.

V. — Réactivité.

Réactivité au couple nul.

Dans presque tous mes Mémoires, je reviens sur les phénomènes que les Allemands appellent *effet tardif élastique* et que je désigne, pour abréger, sous le nom de *réactivité*. Mais j'ai consacré à cette question le Mémoire n° 9, Chap. VIII tout entier, en me bornant même à un cas particulier : celui du couple nul. L'expérience consiste à tordre *suivant une loi quelconque, mais connue,* à détordre jusqu'au couple nul, *suivant une loi connue*, à attendre un temps plus ou moins long sous couple nul et à étudier la façon dont le fil se détord spontanément. L'originalité de mes recherches consiste dans la détermination exacte de la loi suivant laquelle les opérations sont conduites, mais cette simple préoccupation constitue un indéniable progrès, tant le souci d'une définition exacte des parcours décrits était éloigné des physiciens qui ont étudié ces questions avant moi. J'ai dû utiliser des appareils beaucoup plus compliqués que ceux dont on s'était servi, d'abord dans le but que je viens de dire, et aussi pour opérer à des températures variables.

J'ai montré tout d'abord qu'il fallait abandonner l'espoir de déterminer un ou deux paramètres caractéristiques de la substance au point de vue qui nous occupe. Tous les parcours antérieurs interviennent et la loi même des phénomènes est singulièrement variable.

On trouvera dans mon Mémoire, pour un fil étiré et pour un fil recuit et étiré sans filière, comment influent la

température, la vitesse de torsion et de détorsion, les temps d'arrêt au bout de la courbe de torsion, la fixation des parcours.

Réactivité dans le cas général.

Cette question est traitée dans les Mémoires n° **1** et principalement dans le n° **9**, Chap. VII. Il est clair que la réactivité, quelle que soit sa cause, intervient toujours. Cependant on la met plus nettement en évidence, soit en maintenant la torsion constante et en déterminant la variation du couple, soit en maintenant le couple constant et en déterminant la variation de l'azimut. Les expériences du Mémoire n° **9**, Chap. VIII, rentrent dans ce dernier cas : le couple est alors nul. Mais on voit que l'on peut se proposer d'étudier le même problème en un point quelconque d'une courbe de torsion ou de détorsion.

Toutefois il est difficile de dire généralement si un phénomène est dû à la réactivité proprement dite ou à la viscosité. Les causes de ces phénomènes doivent être fort différentes, mais leurs effets sont généralement confondus. Par exemple l'amortissement dans les très petites oscillations de torsion est certainement dû à la réactivité, l'amortissement dans les grandes est certainement dû à la viscosité, au moins en majeure partie; mais généralement les deux phénomènes interviennent simultanément.

Quoi qu'il en soit, j'ai montré que si x représente soit une variation de couple à azimut constant, soit une variation d'azimut à couple constant, la loi de première approximation qui régit le phénomène, au moins dans des cas très généraux, est de la forme $x = \mathrm{A}\log(t + \mathrm{B})$, où t est le temps. On avait proposé, jusqu'à présent, des lois exponentielles qui ne peuvent aucunement satisfaire aux expériences.

Je répéterai ici ce que j'ai souvent eu l'occasion de dire :

il ne s'agit pas de déterminer des paramètres numériques, mais de posséder des formes assez générales pour aider à la description des phénomènes. Les paramètres A et B sont infiniment variables et ne peuvent, en aucun cas, caractériser la matière du fil en expérience.

On rattachera, soit à la réactivité, soit à la viscosité, toutes les expériences du n° **9**, Chap. VII, sur les courbes parcourues avec une vitesse constante mais qui est brusquement modifiée. J'ai étudié, par exemple, la disposition relative des courbes décrites avec des vitesses V, v et de la courbe décrite successivement avec les vitesses V, v.

Théorie des phénomènes.

Il est certain que les théories ne peuvent être que partielles, nombreuses et compliquées. J'ai cherché quel devait être le minimum de leur complexité. On peut imaginer un mécanisme (n° **9**, Chap. VI, p. 464) qui reproduit les circonstances principales des phénomènes, mais n'en redonne malheureusement pas numériquement les particularités : il représente une molécule à élasticité parfaite mais retardée; son élasticité est parfaite en ce sens qu'elle revient, en définitive, à sa forme initiale; elle est imparfaite en ce sens que de l'énergie a été absorbée. Je montre que cette hypothèse, toute générale qu'elle soit, est insuffisante. La réactivité, c'est-à-dire la faculté de donner des phénomènes lents, fonctions du temps, ne dépend pas seulement des couples et de la manière suivant laquelle ils ont été appliqués; elle dépend encore des déformations permanentes qui accompagnent l'application de ces couples.

Rôle des ébranlements, trépidations.

On a beaucoup discuté, dans ces dix dernières années, la question de savoir comment les ébranlements, les trépi-

dations, c'est-à-dire les petits cycles de torsion, de traction et de température, influent sur la réactivité. On s'est même demandé s'ils ne sont pas la cause du phénomène, et s'il n'est pas inutile d'introduire le temps comme variable indépendante. On peut énoncer le même problème sous la forme suivante : les phénomènes élastiques ont-ils des causes toutes actuelles et immédiates ?

J'ai discuté (n° **9**, Chap. V) les arguments de ceux qui pensent qu'il n'est pas nécessaire d'introduire le temps comme variable indépendante et montré que rien ne légitime leurs conclusions. Je me suis attaché ensuite (n° **9**, Chap. IX, n°s 1 à 8) à prouver que les petits cycles de traction et de torsion n'ont sur la réactivité qu'une influence très secondaire et hors de proportion avec les phénomènes à expliquer.

Il est impossible, après mes expériences, de soutenir que les charges et les couples que nous appelons *charges constantes* et *couples constants* ne le sont qu'en apparence et subissent des variations non mesurables, suffisantes, par leur répétition, pour produire les variations de longueur ou d'azimut observées.

Pour arriver à cette démonstration, j'ai employé des appareils permettant de faire varier périodiquement un grand nombre de fois la charge appliquée à un fil, suivant une loi parfaitement déterminée et avec des périodes dont la durée pouvait passer de 1 à 500 (n° **9**, Chap. IX, p. 359).

Assurément, les petits cycles de traction, de torsion et de température ont une action non douteuse : si les essieux des locomotives, par exemple, deviennent cassants, il est plus que probable qu'ils en sont coupables. La difficulté est toujours, dans l'étude des actions élastiques, de distinguer les phénomènes en groupes tranchés qui peuvent avoir des causes absolument différentes. Et réciproquement la démonstration que les causes sont différentes

est l'un des moyens de classer les phénomènes, ce qui sera encore longtemps la principale préoccupation de ceux qui étudient les déformations des solides.

VI. — Phénomènes complexes.

Dans les pages précédentes, j'ai passé en revue les expériences relativement simples où l'on sépare, autant que possible, les phénomènes de torsion et ceux de traction. Il est clair qu'on peut compliquer le problème à l'infini en combinant des déformations de natures différentes. Dans le Mémoire (n° 9, Chap. IV), j'ai classé les techniques les plus pratiques permettant d'étudier les modifications créées par des torsions et des tractions se succédant sur un même fil. Il faut tenir compte dans ce choix des possibilités de réalisation expérimentale. Or, rien n'est difficile comme d'imposer indéfiniment à un fil fin un couple constant; de même, s'il est aisé d'augmenter la charge suivant une loi connue et de déterminer l'allongement correspondant, il ne l'est pas de définir *a priori* la loi d'allongement et de déterminer la torsion. Et même, si l'on fait varier la charge à l'aide d'un écoulement d'eau, on est libre de l'augmenter à son gré en modifiant convenablement les ajutages, mais on ne l'est pas de la diminuer suivant les mêmes lois. Il est vrai qu'on peut employer pour ce but de la chaîne métallique qu'on déroule et qu'on enroule suivant une loi connue et avec laquelle on décrit aisément des cycles de traction. C'est un procédé que j'emploie pour mes expériences actuelles sur le caoutchouc. Le lecteur se demandera pour quelles raisons je ne me sers pas de poids mis et enlevés à la main ; c'est que je me suis toujours astreint à n'utiliser que des actions variant d'une manière continue, dans tous les cas où je n'ai pas préalablement démontré que le résultat ne dépend pas de la loi suivant laquelle ces actions sont exercées.

Voici maintenant les principaux phénomènes que j'ai passés en revue :

Diminution de la tension par l'effet d'une torsion à longueur constante;

Effet sur le couple d'une surchage à torsion constante;

Charge constante : loi des allongements pendant la torsion et forme de la courbe de torsion;

Couple constant : forme des courbes de traction en fonction de ce couple;

Écrouissage pour la courbe de traction par une torsion permanente, etc., etc.

On conçoit que je ne puisse pas résumer en des formules courtes le résultat d'expériences complexes et qui valent surtout par la précision avec laquelle les conditions sont définies.

Dans la plus grande partie du n° 9, Chap. IX, je me suis occupé du problème suivant. Un fil étiré assez fortement à la filière est plus ou moins tordu d'une manière permanente : il se produit une dissymétrie hélicoïdale. Est-il possible de la déceler par des tractions convenables? Je montre que le phénomène complexe obtenu est dû à la superposition de phénomènes, les uns renversables et les autres non renversables. Il y a quelques analogies entre le fil tordu d'une manière permanente et un ressort à boudin; on ne peut tendre un tel ressort sans créer des couples; tant que la déformation est purement élastique, la suppression de la tension entraîne la suppression du couple. J'ai enregistré photographiquement les torsions et détorsions qui résultent de la tension d'un fil déformé par une torsion permanente : la partie renversable du phénomène est petite et obéit à des lois complexes. La partie non renversable est énorme et facile à mettre en évidence.

J'ai traité le même problème pour des fils recuits : les résultats sont assez surprenants. Si l'on allonge d'une ma-

nière permanente un fil qui a été recuit puis tordu d'une manière permanente et ramené au couple nul, on observe successivement une détorsion, puis une torsion. L'étude encore si peu avancée de ces questions montre quel champ s'ouvre aux recherches des physiciens. Il est fâcheux que tant de chercheurs se bornent à retrouver des résultats connus depuis de longues années, quand tant de problèmes curieux les sollicitent.

Je ne me suis pas borné au cas d'une seule torsion, j'ai cherché ce qu'il advient quand la dissymétrie est due à la superposition de torsions permanentes alternées. J'ai montré la persistance de ces dissymétries et comment on peut les faire réapparaître. Il résulte de cette étude l'extraordinaire hétérogénéité des divers cylindres creux infiniment minces coaxiaux qui composent le cylindre total.

VII. — Théorie des déformations.

Déformations élastiques.

Il ne s'agit pas de discuter la théorie classique de l'élasticité, mais de savoir dans quels cas elle est applicable. Or, l'hypothèse fondamentale qui se trouve à la base de toutes ses applications est que la matière est isotrope. J'ai résumé (n° **9**, Chap. II, p. 214) ce qu'on sait sur ce point, et j'ai conclu qu'il était improbable que l'isotropie se maintienne pendant les déformations. J'ai repris d'autre part (n° **4**, § VI) tous les arguments fournis par les ingénieurs et suis parvenu à la même conclusion.

Ces discussions doivent nous rendre infiniment prudents sur l'utilisation des formules de l'élasticité des corps isotropes. Une bonne partie de la controverse sur la valeur du coefficient de Poisson repose sur un malentendu, sans même parler de ce qui touche à la question du caoutchouc et des corps très extensibles comme la soie, où elle

n'est généralement plus qu'un non sens. J'ai montré, par des expériences directes, qu'on obtient à peu près le coefficient de Poisson que l'on veut suivant les conditions expérimentales; j'ai discuté de plus la légitimité de la méthode si élégante du spiral qui a souvent servi à déterminer le module de traction.

Déformations permanentes.

J'ai consacré presque entièrement les Mémoires n° **9**, Ire Partie, et n° **4** à discuter les théories qui sont actuellement proposées pour expliquer les déformations permanentes. Le résultat de cette discussion n'est guère encourageant. Les théories classiques de Lamé, Clapeyron, Saint-Venant sont absolument insoutenables, et d'ailleurs ce qu'elles nous apprennent est un peu moins que rien : elles ne peuvent calculer ni les circonstances ni les phases de la rupture ou de la déformation, comme l'avoue Saint-Venant lui-même au début de son Mémoire. Par leur nature même, elles ne se prêtent à aucune généralisation, par exemple à l'introduction de la vitesse de déformation, dont l'importance est prouvée par nos expériences.

Seule la théorie de Coulomb supporte l'examen, non pas dans sa forme actuelle, mais grâce à sa souplesse et à l'espoir qu'on pourra la généraliser convenablement. Tant s'en faut, en effet, qu'elle ait réalisé depuis son auteur de grands progrès; on a même cherché à l'appliquer telle quelle par des hypothèses que l'expérience condamne absolument. Nous avons mis en évidence l'inutilité de ces efforts dans notre Mémoire n° 4. Comme il est publié dans les *Annales de Chimie et de Physique,* nous sommes dispensés d'insister.

On trouvera, à la fin du Chapitre IX de notre neuvième Mémoire, un exposé des théories classiques sur la

cohésion des liquides. On a souvent cherché une continuité entre les phénomènes présentés par les solides et par les liquides. Il est bien difficile de se prononcer sur ce point, et je ne saurais trop mettre en garde le lecteur contre une assimilation hâtive de phénomènes d'ordres différents. Les mots *écoulement, viscosité,* appliqués aux solides et aux liquides sont loin de représenter les mêmes propriétés.

Hystérèsis. Réactivité.

Je n'ai manqué aucune occasion d'exposer les diverses théories qui ont été proposées et d'étudier jusqu'à quel point elles permettent de représenter les phénomènes. J'ai cru devoir m'appesantir sur la théorie de l'hystérésis et de la réactivité que M. Duhem a soutenue avec beaucoup de talent, mais qui me paraît diriger les physiciens sur de fausses pistes (n° **9**, Chap. V). Dans des Notes étendues, j'ai exposé (n° **9**, Chap. VIII, à la fin) avec quelque détail les théories proposées par MM. Meyer et Boltzmann. Cette dernière contient peut-être une grande part de vérité; j'en dirai autant de celle de M. Brillouin que j'interprète un peu autrement que son auteur (n° **9**, Chap. V, à la fin). On trouvera ainsi à la fin du Chapitre IX (n° **9**) la critique des plus récents travaux sur la question des déformations permanentes (Mémoires de MM. Chevallier, Lenoble, Szily).

VIII. — Conclusions générales.

Technique.

Le résultat de cette longue série de recherches est, en ce qui touche la technique, la nécessité absolue de ne plus se contenter d'appareils rudimentaires, et d'éviter rigoureusement les actions à la main dont il est impossible de préciser les lois. Il semble qu'on puisse, à peu de frais et sans

installation particulière, faire les recherches sur les déformations des solides : c'est une erreur. Si l'on ne veut pas indéfiniment tourner dans le même cercle et découvrir ce qui est connu depuis longtemps, il faut rompre résolument avec une routine qui n'a que trop duré. Qu'on soit persuadé qu'une proposition *quelconque* a les plus grandes chances d'être exacte dans certains cas particuliers, et que le difficile n'est pas de l'énoncer, mais de dire quand elle est vraie et quand elle ne l'est plus.

On a tôt fait de mettre sur le compte des erreurs d'expérience ou de l'inévitable imperfection de la matière sur laquelle on opère des phénomènes qu'avec une technique correcte et des appareils appropriés, on répète avec la plus grande aisance.

Il est des propriétés générales dont on a dès maintenant de si nombreux exemples qu'il faut se garder de voir une découverte de quelque valeur dans la démonstration de leur existence, dans un cas particulier de plus. Par exemple, l'hystérésis peut être considéré comme une caractéristique de l'état solide : il serait intéressant de connaître des corps où il n'y a pas hystérésis ; la démonstration de sa présence n'a pas d'utilité appréciable. De même il y a toujours réactivité, de même encore il est impossible de répéter un grand nombre de fois le même cycle sans qu'il finisse par se fixer, sans que les courbes qui représentent la marche des opérations ne tendent à se fermer et ne se ferment pratiquement, phénomène qui constitue l'accommodation. Il est vain d'offrir des exemples de ces faits comme des vérités nouvelles.

Mais pour sortir des généralités sans intérêt, il est de toute nécessité de donner le plus grand soin à la technique.

Non seulement les déformations imposées le doivent être suivant des lois précises et connues, mais il faut que les

appareils de mesure soient à indications continues, quitte à les prendre moins sensibles et moins précis. Je ne recommande pas en effet ici une précision dans les mesures qui est souvent illusoire : il faut reporter sur la définition des opérations imposées, et sur l'enregistrement ou l'observation de *l'ensemble* des phénomènes, les précautions minutieuses qu'on a trop souvent apportées à la mesure de quantités dont il était impossible d'interpréter le rôle. Croit-on, par exemple, qu'on serait resté jusqu'à ces dernières années avec les idées les plus fausses sur le rôle du couple nul dans les phénomènes de torsion si l'on s'était donné la peine de tracer une seule fois d'un mouvement continu et d'enregistrer complètement un seul cycle de torsion?

Il faut faire varier de toutes les manières les phénomènes dans le champ complet où il est matériellement possible de les obtenir. Cette recommandation, qu'on peut répéter dans tous les cas, est particulièrement importante pour le sujet qui nous occupe. J'imagine que tant d'auteurs ne se seraient pas attachés à vérifier la formule que Kohlrausch a proposée pour la réactivité s'ils avaient songé à modifier un tant soit peu la technique de ce physicien. Ils se seraient bien vite aperçus qu'elle est le plus souvent grossièrement erronée, au lieu de la considérer comme digne d'une discussion approfondie.

Enfin, qu'on sache bien que les appareils d'essais industriels, fort remarquables pour le but qu'ils doivent atteindre, ne satisfont généralement pas aux conditions d'une bonne expérience de laboratoire.

J'ai précisé la différence des rôles du physicien et de l'ingénieur dans une Conférence parue dans le *Bulletin de la Société d'Encouragement*, 1903, à laquelle je renvoie le lecteur.

Résultats.

L'idée qui m'a guidé dans toutes mes expériences est qu'il existe des groupes de phénomènes tranchés, qu'on doit attribuer à des causes différentes et qu'il s'agit de séparer par des noms appropriés, après les avoir caractérisés par des expériences nettes. Or il n'est pas douteux qu'aujourd'hui la plus grande incohérence règne dans les noms, parce qu'elle n'a pas encore cessé dans les faits.

En particulier, le mot *hystérésis* est employé pour désigner les phénomènes les plus variés et les plus dissemblables. Fort mal choisi au début (puisqu'il signifie *retard* et qu'il était attribué à l'aimantation, qui dépend à peine du temps), encore faut-il lui laisser aujourd'hui son sens originaire. On doit s'en servir uniquement pour exprimer que les courbes d'aller et de retour d'un cycle ne sont pas superposées. Dans ces conditions comment est-il possible de trouver, dans des Mémoires récents, des phrases comme la suivante : « Le caoutchouc vulcanisé ne présente pas sensiblement d'hystérésis élastique, parce que, même après avoir été fortement étiré, il reprend presque exactement sa longueur primitive après un temps suffisamment long. »

Je pourrais répéter, à propos de toutes les appellations employées dans l'étude des déformations, ce que je viens de dire du mot *hystérésis*.

Mais on conçoit que ce n'est pas ici une chicane de mots que je fais. On sera d'accord sur les mots quand on le sera sur les choses. Il est bien certain, malgré tous mes efforts, que je n'ai groupé les phénomènes que d'une manière encore bien imparfaite, et la principale raison des difficultés que j'ai rencontrées a toujours été la peur de supposer trop de causes diverses et de multiplier les groupes. Ainsi personne ne contestera qu'il n'existe aucune analogie

entre l'hystérésis du caoutchouc qui se produit sans déformation permanente et l'hystérésis de torsion d'un fil métallique dont la cause est presque uniquement la déformation permanente. Il faudrait ici un mot nouveau; j'ai hésité à le créer.

Malheureusement, c'est la tendance inverse qui prédomine actuellement : sous prétexte d'unité, on tend à ramener les phénomènes les uns aux autres; on s'aveugle systématiquement sur leurs différences. Il serait pourtant prudent de se dire que l'étude des déformations doit représenter un Chapitre de la Science fort volumineux, aussi volumineux que l'Électricité, et qu'il n'y a pas grande chance pour que des phénomènes aussi nombreux que complexes puissent être avant longtemps ramenés dans le même groupe.

Quand une science est aussi peu avancée, il y a moins de danger à faire des séparations trop multipliées qu'à vouloir tout confondre.

J'appellerai l'attention des physiciens sur un second point : il ne faut pas que la préoccupation des applications industrielles leur soit constamment présente. Certaines notions sont fort utiles dans la pratique et n'ont aucun intérêt théorique. Je citerai tout d'abord les limites d'élasticité qui ne signifient théoriquement rien et qu'il faut résolument supprimer : les charges de rupture n'ont guère plus d'intérêt. Ce n'est pas qu'il faille négliger les enseignements de la pratique; seulement il ne faut pas se proposer comme but une utilité qui viendra d'ailleurs par surcroît.

En parcourant mes Mémoires on sera frappé du grand nombre de Tableaux numériques qui s'y trouvent et du caractère purement qualitatif des lois qui sont énoncées, ce qui peut paraître d'abord contradictoire. Il n'y a cependant là rien qui ne soit absolument dans la nature des

choses. Les résultats immédiats des expériences ne peuvent être traduits que par des nombres : tant s'en faut cependant qu'on puisse utiliser ces nombres dans l'énoncé des lois, quand il s'agit de phénomènes où les grandeurs considérées comme fonctions ne sont pas définies par la valeur actuelle des variables, mais dépendent de tous les états antérieurs de ces variables. En définitive, on ne se propose plus de chercher des paramètres constants ou des relations finies, mais la forme des équations différentielles qui régissent les phénomènes. Et, comme l'étude actuelle des déformations n'est pas assez avancée pour que ces équations différentielles soient connues, on est bien obligé de se limiter à des énoncés nécessairement qualitatifs et un peu vagues, ou à appliquer le langage d'une sorte de Géométrie de position aux courbes qui résument les résultats quantitatifs obtenus.

Enfin on me reprochera peut-être de ne pas présenter pour chacun de mes Mémoires des conclusions assez fermes et assez précises. Loin de me faire un blâme de cette prudence, on devrait m'en louer. Il est beaucoup plus facile qu'on ne croit généralement de prendre, parmi des phénomènes complexes, ceux qui s'accordent tant bien que mal avec une idée préconçue et de développer un semblant de théorie.

Si l'on n'avait pas cherché jusqu'à présent des explications avant de connaître sûrement les faits, nous serions plus avancés que nous ne le sommes. Quand des physiciens éminents comme MM. Boltzmann et Brillouin ne sont pas parvenus à donner des théories d'ensemble, malgré leur profonde connaissance des faits alors certains et leur indiscutable talent, il faut conclure que ces faits n'étaient pas assez nombreux et suffisamment classés pour qu'on puisse utilement les faire rentrer dès aujourd'hui dans une construction *a priori*. Au demeurant, je serai heureux si

mes expériences servent d'ici peu à l'établissement d'une théorie générale. J'en doute fort : il faudra de nombreux Mémoires expérimentaux avant qu'on puisse espérer une explication d'ensemble à peu près satisfaisante.

SUR LA FORME QUE PREND TOUJOURS L'IODURE MERCURIQUE EN SORTANT DE DISSOLUTION;

Par M. D. GERNEZ.

J'ai démontré antérieurement [1] que les *vapeurs* émises par l'iodure mercurique rouge, quadratique, aux températures inférieures au point de transformation (126° sous la pression atmosphérique) prennent, en se condensant sur un corps froid, à l'abri de toute poussière cristalline rouge, la forme orthorhombique jaune, bien que cette figure d'équilibre ne soit stable qu'au delà de 126°). Je me suis proposé de rechercher ce qui arrive lorsque, l'iodure rouge étant amené à l'état liquide *par voie de dissolution,* aux températures inférieures à 126°, on le fait revenir à l'état solide à ces diverses températures où la forme rouge est stable. Se dépose-t-il en cristaux quadratiques rouges identiques à la matière employée pour faire la solution, ou bien n'arrive-t-il à cette forme d'équilibre stable qu'en passant par la forme jaune, orthorhombique, instable? Ce sujet a été abordé à diverses époques par un grand nombre de savants dont les expériences ont conduit à des conclusions en opposition les unes avec les autres.

Pour éviter les objections que l'on peut faire aux expériences, j'ai jugé indispensable de n'opérer que sur des

(1) *Comp* [illegible] *ndus*, t. CXXIX, p. 1234.

solutions préparées à des températures notablement inférieures à 126°. Il est clair, en effet, que si les solutions sont effectuées à des températures supérieures au point de transformation, on peut supposer que l'iodure rouge employé a été transformé en la variété jaune, laquelle est susceptible de persister plus ou moins longtemps en surfusion cristalline aux basses températures et même, ainsi que je l'ai constaté récemment (¹) à la température d'ébullition de l'air liquéfié (environ —192°). On ne peut donc tirer aucune conclusion sérieuse d'expériences faites sur des solutions dont la température aura dépassé 126°.

J'en dirai autant de celles dans lesquelles on aura saturé le dissolvant en le chauffant à feu nu avec un excès d'iodure mercurique. Il suffit, en effet, qu'une parcelle solide d'iodure rouge soit adhérente au verre chauffé directement par le foyer et se trouve portée à une température supérieure à 126° pour que, transformée en iodure jaune, elle serve, pendant le refroidissement des solutions saturées, d'amorce à la formations de cristaux jaunes (²). L'intermédiaire d'un bain à température inférieure à 126° pour préparer la solution s'impose nécessairement; dans la plupart des cas le bain-marie est suffisant.

La solution étant préparée, on peut en obtenir l'iodure à l'état solide par refroidissement ou par évaporation.

Des expériences préliminaires m'ont prouvé que l'un des plus sérieux obstacles à l'observation précise des phénomènes est la rapidité avec laquelle les cristaux jaunes se transforment en rouges lorsqu'ils se trouvent simultanément en mouvement dans le liquide aux basses tempé-

---

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 889.

(²) Les expériences intéressantes et variées de MM. Kastle et Clerc (*American chemical Journal*, t. XXII, p. 473), et de MM. Kastle et Reed (*American chemical Journal*, t. XXVII, p. 209), ne sont pas à l'abri de ces causes d'erreur.

ratures. D'autre part, bien que l'iodure mercurique puisse être dissous dans un très grand nombre de dissolvants, le coefficient de solubilité y est toujours faible aux températures inférieures à celles de la transformation. Dans ces conditions le dépôt de cristaux, par refroidissement des solutions saturées, est toujours fort lent ; il arrive aussi souvent qu'il y a sursaturation. Dans ce cas, on ne peut avoir recours, pour faire cesser la sursaturation, aux procédés habituels, le contact d'un cristal ou un frottement du liquide contre la paroi avec un corps dur, car on sait que l'iodure jaune frotté à froid devient rouge.

Une autre difficulté résulte de la nécessité d'éviter le contact avec le liquide de poussière d'iodure dont il est très difficile d'empêcher la dissémination dans le laboratoire.

Ces diverses circonstances expliquent comment il se fait que tandis que les uns ont observé la formation de cristaux jaunes pendant le refroidissement de certaines solutions saturées à chaud, les autres ont soutenu que de nombreux dissolvants, notamment la plupart des acides, n'abandonnent spontanément que des cristaux rouges.

Je vais indiquer comment j'ai réussi à éviter les difficultés que je viens de signaler.

On peut faire sortir l'iodure mercurique solide de ses solutions, soit par évaporation d'une solution quelconque, soit par refroidissement d'une solution saturée. J'exposerai d'abord les expériences que j'ai réalisées par le premier procédé, parce qu'elles m'ont permis de mettre en évidence les causes qui peuvent rendre défectueuse l'interprétation des expériences exécutées au moyen du second procédé.

I. — Évaporation des solutions d'iodure mercurique.

I. Ce que j'ai trouvé de plus sûr et de plus facile est d'opérer sur de très petites quantités de solution : on di-

minue ainsi les chances de contact accidentel avec les poussières d'iodure mercurique, et l'on peut obtenir des cristaux isolés. Il est facile aussi de produire une évaporation très rapide et de s'arranger de manière que, si les cristaux rouges apparaissent en quelques points de la masse solidifiée, on modère assez la vitesse de leur transformation pour constater la production préalable des cristaux jaunes.

Pour réaliser les expériences je produis l'évaporation dans de petits verres de montre posés sur l'orifice de vases qu'ils ferment incomplètement et qui contiennent les liquides bouillant aux températures très inférieures à 126° et dont la vapeur servira à les chauffer : alcool méthylique, acétone, alcool éthylique et, le plus souvent, eau. Après quelques minutes le verre a pris la température de la vapeur, j'y laisse tomber quelques gouttes de la solution d'iodure mercurique qu'il n'a pas été indispensable de filtrer, si j'ai employé pour la faire l'iodure mercurique rouge, bien cristallisé, car elle ne contiendra pas en suspension des poussières d'iodure. Aussitôt qu'une goutte de la solution touche le bord du verre de montre, elle glisse en s'évaporant vers le fond en laissant un dépôt *toujours* formé de très petits cristaux jaunes orthorhombiques.

Si la couche liquide a quelques millimètres d'épaisseur et si elle contient une quantité suffisante d'iodure mercurique, il se fait par évaporation un dépôt jaune continu, en un ou plusieurs points duquel se produit, après un certain temps, la transformation des cristaux jaunes en rouges quadratiques qui envahissent à vue d'œil la totalité du dépôt jaune initial. Si, au contraire, on active l'évaporation de la solution, en la promenant sur la surface du verre et que l'on cesse de chauffer, les cristaux jaunes, plus ou moins disséminés persistent, à la température ordinaire, pendant des semaines et même des mois, à la

condition que l'on retourne le verre de montre pour en soustraire le contenu au contact des poussières d'iodure mercurique et qu'on le place dans l'obscurité.

Toutes les solutions que j'ai essayées commencent toujours par donner des cristaux jaunes, jamais de cristaux rouges, lorsqu'on les évapore. Elles ont été produites avec les corps de fonctions chimiques les plus diverses.

Hydrocarbures. — Benzène, toluène, xylène, éthers et essences de pétroles.

Dérivés halogénés des hydrocarbures. — Chlorures de méthyle, d'amyle, de phényle et de benzyle; bichlorure d'éthylène; bromures d'éthyle, de méthylène et d'éthylène; iodures de méthyle, d'éthyle, d'allyle; iodure de méthylène; chloroforme, bromoforme; cyanure d'éthyle.

Alcools. — Méthylique, éthylique, isobutylique, amylique.

Éther oxyde. — Oxyde d'éthyle.

Éthers-sels. — Azotate, acétate et isobutylate de méthyle; azotate, acétate, acétylacétate, benzoate d'éthyle; acétates d'isobutyle, d'isoamyle, d'allyle; acétate et salicylate d'amyle.

Aldéhydes. — Éthylique, salicylique.

Cétones. — Acétone, méthyléthylcétone, acétylacétone, benzophénone.

Acides. — Chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique; formique, acétique, propionique, butyrique, valérique.

Anhydride acétique, phénol, crésol, thiophène, sulfure de carbone, aniline, paratoluidine, éthyluréthane, eau.

Outre ces dissolvants liquides, j'ai employé les dissolvants solides dont le point de fusion est inférieur à 126°, tels que le thymol, l'hydrate de chloral et le naphtalène, qui abandonnent par évaporation l'iodure jaune.

Du reste, cette formation de cristaux jaunes, au mo-

ment où l'iodure de mercure sort de la solution à l'état solide, n'est nullement empêchée par la présence d'un gros cristal rouge. J'ai reconnu, en effet, par de nombreuses expériences, que si l'on met dans un verre de montre un cristal rouge et quelques gouttes du dissolvant, il se produit d'abord une dissolution d'iodure mercurique qui s'évapore ensuite en laissant des cristaux jaunes, car la vitesse de production de ces cristaux en couche mince est plus grande que leur vitesse de transformation en rouges. On observe un fait très curieux si l'on retire le verre de montre pour le refroidir avant que toute la solution soit solidifiée. Les cristaux jaunes entrelacés sont encore baignés d'un peu d'eau mère; ceux qui sont au contact du cristal rouge non entièrement dissous se transforment en rouges graduellement depuis le point de contact jusqu'à leur extrémité et ils s'isolent des autres. En effet, leur transformation a été accompagnée d'un dégagement de chaleur qui a élevé la température du liquide ambiant assez pour que l'extrémité du cristal soit un peu raccourcie et ne touche plus les autres cristaux. On reconnaît, du reste, à la loupe que les cristaux jaunes se trouvent ainsi pour la plupart isolés et ils peuvent alors rester des journées entières à une très faible distance des cristaux rouges sans se transformer.

Une classe de corps plus intéressante que celles des corps énumérés ci-dessus est celle des bases pyridiques et quinoléiques qui peuvent contracter avec l'iodure mercurique des combinaisons moléculaires bien cristallisées dont l'existence est facile à caractériser et dont quelques-unes seulement ont été signalées. La pyridine, dont la température d'ébullition est 114°,5, forme avec l'iodure mercurique deux combinaisons : l'une, $2\,C^5H^5Az.HgI^2$, fondant à 97°; l'autre, $C^5H^5Az.2\,HgI^2$; toutes deux sont

incolores; ces combinaisons sont facilement dissociables, et, si l'on met une solution pyridique d'iodure dans un verre de montre chauffé à 100°, on la voit peu à peu diminuer de volume, puis se solidifier en un dépôt cristallin blanc de $C^5H^5Az.2HgI^2$, lequel, après quelques minutes, diminue de volume et devient jaune. L'iodure de mercure abandonné par la pyridine a pris la forme orthorhombique ordinaire, laquelle se transforme ultérieurement en quadratique rouge. Les solutions formées par les picolines et lutidines, dont les points d'ébullition sont d'environ 135° et 150°, avec l'iodure mercurique, se comportent absolument de la même manière.

La quinoléine produit avec l'iodure mercurique une combinaison incolore cristalline $C^9H^7Az.HgI^2$; bien que la température d'ébullition de cette base soit très élevée : 238°, la dissolution qu'elle produit avec l'iodure mercurique, chauffée à 100°, donne, après un temps assez long, d'abord un dépôt blanc qui, peu à peu, se change en un résidu jaune d'iodure mercurique transformable en rouge. La quinaldine (méthylquinoléine) bouillant à 246° donne aussi des solutions qui se comportent de la même manière et les cristaux jaunes obtenus à 100° par les bases pyridiques et quinoléiques peuvent se conserver très longtemps sans se transformer en cristaux rouges.

Les cristaux jaunes peuvent se produire par l'évaporation des solutions d'iodure mercurique aux températures les plus basses aussi nettement qu'aux températures de 50° à 100°. On peut le montrer en utilisant les liquides très volatils. Si l'on verse, par exemple, de l'éther éthylique dans un verre de montre, au centre duquel on a mis des cristaux d'iodure mercurique rouge et que l'on y ajoute de la neige carbonique, on voit, après quelques instants, des cristaux blancs d'hydrate d'éther qui se disposent en couronne autour du verre de montre et

bientôt il s'y forme un anneau très nettement jaune. Lorsque la température s'élève, les cristaux d'hydrate d'éther disparaissent, mais l'anneau jaune persiste; il est formé de petites masses cristallines distinctes d'iodure mercurique qui ne se transforment en cristaux rouges qu'avec une extrême lenteur. On peut observer les mêmes effets avec le chlorure de méthyle et l'éther sans neige carbonique et par la simple insufflation de l'haleine sur le liquide.

Voici une autre manière d'utiliser l'évaporation pour mettre en évidence le même résultat. Une solution d'iodure mercurique dans un liquide dont la température d'ébullition est inférieure au point de transformation étant à peu près à saturation, on le filtre et on l'amène au fond d'un tube bouché, de 15^{mm} environ de diamètre, et placé dans un bain assez profond maintenu à une température un peu supérieure au point d'ébullition du dissolvant. Si le tube a été convenablement nettoyé, il y a surchauffe du liquide, c'est-à-dire simple évaporation à la surface libre du liquide dans le tube, sans ébullition. On voit alors se produire, un peu au-dessus de la surface libre, un anneau de cristaux jaunes, abandonné par le liquide évaporé. Cet anneau s'allonge vers le bas à mesure que le liquide s'évapore, toujours formé de cristaux jaunes, mais il arrive parfois que, au bout de quelque temps, les cristaux jaunes formés les premiers se transforment en rouges; dans ce cas, leur vitesse de transformation est généralement fort inférieure à la vitesse d'accroissement des cristaux jaunes qui finissent par gagner le fond du tube. Si le liquide est très volatil, la solution peu concentrée et la surchauffe notable, l'évaporation peut être assez rapide pour que la couche de cristaux jaunes se soit développée jusqu'au fond du tube avant que les premiers cristaux se soient transformés en rouges. Si l'on retire alors le tube du bain

de chauffe, les cristaux jaunes persistent pendant très longtemps sans se transformer.

On réalise très facilement les expériences avec l'éther, le sulfure de carbone, l'acétone, les alcools méthylique, éthylique, isobutylique, allylique, le benzène, le thiophène, etc., dont les températures d'ébullition sont 34°,8; 46°,2; 56°,3; 66°,3; 78°,1; 108°; 97°; 80°5; 84°.

Au lieu d'opérer avec une solution non saturée, on peut dans ce cas, comme lors de l'évaporation dans les verres de montre, laisser la solution en contact avec un excès d'iodure rouge. Le bain ambiant étant à une température supérieure au point d'ébullition du liquide saturé, il y a encore évaporation rapide à la surface libre et dépôt d'un anneau de cristaux d'iodure jaune. Bientôt, la solution étant surchauffée, les traces d'air retenues entre les feuillets cristallins d'iodure rouge en excès amorcent l'ébullition qui soulève la colonne liquide; celle-ci balaie le mince dépôt d'iodure jaune et en retombant l'entraîne au fond du tube. Une nouvelle couche de cristaux jaunes se produit qui est balayée pendant un nouveau soubresaut et vient retomber sur l'excès de cristaux rouges, et ainsi de suite. En arrêtant l'expérience on reconnaît que les cristaux jaunes submergés à chaque soubresaut se sont accumulés et qu'ils peuvent persister longtemps au-dessus du dépôt rouge, bien plus longtemps que les cristaux qui forment une couche sèche sur une lame de verre. Cela tient à ce que ceux-ci forment une masse continue, tandis que le dépôt jaune est formé d'éléments très petits, discontinus et qui, par suite de la chaleur dégagée pendant la transformation, peuvent facilement s'isoler les uns des autres et arrêter ainsi la propagation du phénomène. Il résulte de ce qui précède que l'évaporation des solutions d'iodure mercurique à quelque température qu'on la produise fait sortir ce corps de la solution sous

la forme de cristaux jaunes orthorhombiques qui n'est pas la figure d'équilibre du corps à ces températures.

II. — Refroidissement des solutions d'iodure mercurique.

Supposons une solution saturée à chaud d'iodure mercurique dans un dissolvant introduite dans un tube fermé à un bout et placé dans un bain à basse température : la solution devra abandonner l'excédent d'iodure dissous. S'il y a sursaturation, on ne pourra pas, pour la faire cesser, employer le procédé du contact d'un cristal, puisque la question à résoudre est la détermination de la forme du cristal produit spontanément, ni le procédé d'une action mécanique, puisque l'on sait que, même si le cristal était déjà produit et jaune, il serait transformé par le frottement en iodure rouge. Il ne reste à employer que le moyen qui consiste à exagérer l'abaissement de la température. Or, dans le cas où l'on opère dans un tube ordinaire de 15^{mm} de diamètre, voici ce qui arrive le plus souvent.

Le tube étant immobile, vertical et refroidi lentement, si l'on observe attentivement, on remarque que le liquide provenant de la condensation de la vapeur qui descend le long du tube entraîne jusqu'à la surface de la solution de tout petits cristaux rouges qui y sont souvent retenus par capillarité; en même temps la partie de la solution en contact avec les parois refroidies descend jusqu'au fond du tube et ce courant se continue en un courant ascendant suivant l'axe qui entraîne bientôt les petits cristaux rouges et les dissémine dans la solution sursaturée où ils se multiplient vite et grossissent. On est conduit à conclure de cette observation, mais à tort, que le refroidissement a fait sortir de la solution des cristaux rouges.

Si, au lieu de maintenir le tube immobile, on le pro-

mène dans le réfrigérant, en vue d'activer le refroidissement, on observe le plus souvent que des cristaux jaunes se produisent et se multiplient par l'agitation dans tout le liquide et l'on serait porté à en conclure que l'effet du refroidissement est de produire des cristaux jaunes. Cette conclusion ne serait pas non plus correcte. Ce qui se produit, en effet, dans ce cas, pour les dissolvants volatils, est analogue à l'effet de l'évaporation de la solution dans un verre de montre. Le liquide chaud étant agité dans le tube dont la paroi est refroidie extérieurement, des gouttes de la solution s'étalent en couches minces en passant sur des parties du tube inégalement chaudes; il se fait à un moment donné une évaporation locale limitée, mais qui, donnant toujours des cristaux jaunes, les amène vite dans tout le liquide où ils se multiplient aussitôt. A l'appui de cette interprétation je ferai remarquer que j'ai très souvent fait cristalliser ainsi des solutions qui n'abandonnaient pas de cristaux lorsque, après avoir été refroidies à des températures beaucoup plus basses, elles étaient maintenues immobiles. Ni dans ce cas ni dans l'autre le phénomène observé n'est l'effet du refroidissement.

On peut éviter ces circonstances qui peuvent le masquer en gênant les mouvements de convection du liquide par l'emploi de tubes minces, très étroits, de 2^{mm} de diamètre intérieur au plus que l'on peut préparer facilement en étirant un tube de verre ordinaire à la lampe d'émailleur. On introduit au fond de ces tubes une colonne de la solution de 5^{cm} à 6^{cm} de longueur au moyen d'un entonnoir à long tube capillaire. Le liquide reste ainsi en place dans toutes les positions que l'on donne aux tubes; il se met, du reste, très rapidement en équilibre de température avec le milieu ambiant. Le tube étant disposé horizontalement pendant le refroidissement, le mouvement déterminé dans la solution par l'abaissement de la tempé-

rature se fera dans le sens de l'épaisseur du tube et non dans le sens de la longueur, comme il arrive dans les tubes maintenus verticalement; il sera donc très limité. Si des cristaux rouges sont arrivés le long des parois non submergées jusqu'à la surface libre de la solution, ils ne se mêleront pas aux couches suivantes, et, de même, s'il restait au fond du tube des cristaux rouges, ils ne seront pas entraînés par les mouvements de convection dans toute la masse de la solution, et l'on pourra observer sans cause d'erreur les effets de la réfrigération et la pousser aussi loin qu'il faudra pour provoquer la formation des cristaux.

En éliminant ces causes d'erreur, on reconnaît qu'un certain nombre de solutions d'iodure mercurique peuvent se maintenir à l'état de sursaturation dans des limites très étendues de température, même lorsqu'elles ont été obtenues par saturation du liquide chauffé à sa température d'ébullition, température toujours inférieure à 126°.

J'ai opéré d'abord sur des solutions qui ne se prêtent pas à l'application du procédé *par évaporation*, telles que les solutions d'iodure mercurique dans l'eau additionnée de sels variés, chlorures de sodium et de potassium qui ont été utilisées autrefois par Mitscherlich (*Dictionnaire* de Würtz, t. II, p. 346), pour obtenir l'iodure rouge bien cristallisé. Si l'on refroidit une solution de ce genre par un jet de chlorure de méthyle projeté sur un point du tube placé horizontalement, il se fait bientôt une masse solide jaune. En abandonnant le tube au réchauffement on voit la glace de la solution fondre et abandonner des petits cristaux jaunes qui, ultérieurement, se transforment en rouges. Les autres solutions salines, bisulfate, bioxalate, sulfovinate de potassium, etc., se comportent de même.

J'ai aussi employé comme dissolvants des corps peu

volatils fondant à des températures inférieures à 100°, et susceptibles de se maintenir en surfusion jusqu'à la température ordinaire, tels que l'acide acétique cristallisable fondant à 16°,5, l'apiol, le salol, le thymol dont les points de fusion sont 29°, 42° et 44°. Ces corps fondus dissolvent une certaine quantité d'iodure mercurique, et les dissolutions se conservent facilement liquides à la température ordinaire si on les soumet dans un bain d'eau à un refroidissement lent. Lorsqu'ils abandonnent des cristaux ils sont jaunes, et si le tube qui les contient est maintenu vertical, ils tombent au fond et y rencontrent de l'iodure rouge en excès. Leur transformation est alors très lente, car ils tombent en parcelles isolées dont la plupart ne sont pas directement en contact avec les cristaux rouges. Si les solutions en surfusion n'ont pas déposé de cristaux et si l'on provoque par le contact d'un cristal la solidification brusque du dissolvant, toute la masse devient jaune et se conserve en cet état dans l'obscurité. Cette teinte jaune est bien produite par de petits cristaux d'iodure jaune qui se sont solidifiés au moment de la solidification du dissolvant, car, dès qu'on expose à l'action de la lumière une partie de la masse totale en préservant l'autre partie, on constate qu'au bout de peu de temps la région insolée est devenue rouge. On observe les mêmes phénomènes avec les dissolutions d'iodure mercurique dans les acides stéarique et margarique, le naphtalène, les paraffines, effectuées au-dessous de 100°.

J'ai recherché si, en abaissant la température des dissolutions jusqu'aux limites accessibles aux expériences, la forme orthorhombique jaune instable aux basses températures se produirait encore spontanément. J'ai réalisé une série d'expériences avec les dissolvants variés.

Alcools méthylique, éthylique, isobutylique, amylique.

Bromure de méthylène, bromoforme, tétrachlorure de carbone.

Chlorure d'éthylène, chlorure de phényle, chlorure de benzyle.

Acétates d'éthyle, d'isobutyle, d'isoamyle, acétylacétate, azotate, benzoate d'éthyle.

Aldéhyde salicylique, acétylacétone.

Acides formique, acétique, propionique,

Anhydride acétique.

Les solutions étaient saturées à la température d'ébullition du dissolvant, si cette température était inférieure à la température de 100° et dans un bain d'eau bouillante pour les autres dissolvants, et je laissais un excès d'iodure rouge dans tous les tubes. Introduits dans un bain de chlorure de méthyle bouillant à une température d'environ — 24°, et maintenus horizontalement, tous les tubes remplis des solutions mentionnées ci-dessus ont donné d'abord des dépôts de cristaux jaunes, qui se sont plus ou moins lentement transformés en cristaux rouges d'iodure mercurique.

J'ai réalisé de la même manière une autre série d'expériences à la température — 80°, qu'on obtient avec la neige carbonique mise en bouillie dans l'acétone, en employant pour dissolvants de l'iodure mercurique rouge, les alcools méthylique et amylique, le chloroforme, l'acide acétique cristallisable, l'acétylacétone. Les solutions dans les alcools méthylique et amylique retirées du bain étaient liquides; en se réchauffant elles sont devenues jaunes et ont abandonné des cristaux jaunes qui se sont ultérieurement transformés en cristaux rouges. Les autres solutions s'étaient solidifiées en masses jaunâtres; pendant le réchauffement elles ont, après fusion du dissolvant, donné aussi des cristaux jaunes.

Enfin, pour voir si la forme instable se produirait aux plus basses températures accessibles à l'expérience, j'ai préparé, toujours dans des tubes étroits, des solutions saturées d'iodure rouge à la température d'ébullition des

dissolvants, ou au plus à 100°, et les ai immergés de 10 à 50 minutes dans l'air liquifié, où l'on peut maintenir une température d'environ — 192°. En retirant chaque tube je l'humectais légèrement d'alcool froid, pour empêcher le dépôt de givre sur le tube et en examiner facilement le contenu.

Avec l'anhydride acétique, dissolvant dans lequel les cristaux jaunes se transforment assez rapidement en rouges, j'ai fait une solution saturée à 100° d'iodure rouge et l'ai immergée dans l'air liquide. Le tube retiré, après 15 minutes, et placé horizontalement contenait un solide presque blanc qui, par réchauffement, devint de plus en plus jaunâtre, puis, entrant en fusion, abandonna de petits cristaux d'iodure jaune qui, après 30 minutes, se transformèrent en rouges.

Un tube contenant une solution d'iodure rouge dans le chloroforme retiré de l'air liquide contenait une masse solide dont la teinte jaunâtre s'accentua par le réchauffement, et, après fusion du dissolvant, il se déposa des cristaux jaunes. Des tubes contenant des solutions d'iodure rouge dans les alcools méthylique et amylique contenaient, à la sortie du bain d'air liquéfié, des liquides dont la teinte jaune s'accentua de plus en plus, et il se déposa des cristaux jaunes qui se changèrent lentement en cristaux rouges. Les solutions d'iodure rouge dans l'acétone, l'acétophénone, l'acétylacétone, présentèrent des particularités remarquables que je signalerai ailleurs en détail, et finalement donnèrent des cristaux jaunes d'iodure comme les autres. Ainsi, aux plus basses températures où l'iodure mercurique se sépare d'un dissolvant, il prend toujours la forme jaune instable, soit par évaporation, soit par refroidissement.

Il est maintenant facile d'interpréter les phénomènes que tous les chimistes ont remarqués, lorsque l'iodure mercurique sort à l'état solide d'une réaction chimique

effectuée entre deux dissolutions. Si la quantité d'iodure produite est extrêmement faible, comme il arrive entre solutions très diluées, il paraît sous la forme d'une poudre blanche qui s'agglutine en éléments jaunes plus volumineux d'iodure orthorhombique, et se tranforme plus ou moins vite en iodure rouge. Si les solutions sont concentrées le précipité produit est d'abord nettement jaune, et le plus souvent se transforme en rouge, si vite que les premières phases du phénomène passent inaperçues.

De mes expériences antérieures, il résulte que, si l'on opère sur de l'iodure rouge mercurique restant toujours aux températures où la forme rouge quadratique est la forme d'équilibre stable de ce corps et qu'on le fasse passer de l'état solide, à l'état de vapeurs, puis qu'on le ramène à l'état solide au contact d'un corps plus froid, il prend toujours la forme jaune orthorhombique qui est instable à ces températures. Les expériences que je viens de décrire prouvent que si, sans cesser de se trouver aux températures où la forme rouge est la seule stable, il est dissous par un liquide quelconque, puis extrait de la dissolution par évaporation ou refroidissement, il prend toujours la forme orthorhombique jaune et n'arrive qu'ultérieurement à sa figure d'équilibre définitive. Les deux espèces de changement d'état par volatilisation ou par dissolution l'amènent donc à la figure instable.

ERRATA.

—

Mémoire de M. Gouy (juin 1903).

Page 155, ligne 17, *au lieu de* 394ρ, *lire* 3942ρ.
Page 155, ligne 22, *au lieu de* du siphon, *lire* des siphons.
Page 170, figure 2, *au lieu de* volts, *lire* concentrations.
Page 217, ligne 23, *au lieu de* anlaogie, *lire* analogie.

SUR LES IMPURETÉS DE L'OXYGÈNE COMPRIMÉ ET SUR LEUR ROLE DANS LES COMBUSTIONS OPÉRÉES AU MOYEN DE LA BOMBE CALORIMÉTRIQUE;

PAR M. BERTHELOT.

1. J'ai montré comment l'emploi de l'oxygène comprimé et de la bombe calorimétrique ([1]) constituait une méthode universelle, d'une exécution facile et d'une précision très grande, dans les mesures relatives à la chaleur de combustion, tant au point de vue de la science théorique que des applications industrielles.

Cette méthode s'applique à la combustion des composés organiques, renfermant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, et même à celle des composés sulfurés, des composés iodés, des composés chlorés, et des composés remfermant des métaux, ou des alcalis fixes : à la condition d'observer dans les derniers cas certaines précautions que j'ai eu soin de préciser. Que ces divers composés affectent l'état gazeux, l'état de liquides plus ou moins volatils, l'état de solides fixes ou volatils, elle réussit également. Elle s'applique aussi à la combustion des métaux. Il en est ainsi, d'ailleurs, *à la condition que l'oxygène soit absolument exempt de toute substance combustible;* condition qui n'est pas toujours réalisée, ainsi que je vais le rappeler.

J'indiquerai d'abord comment on peut vérifier la pureté de l'oxygène à ce point de vue; puis je dirai comment on doit procéder dans les cas où elle est suspecte, spécia-

([1]) *Traité pratique de Calorimétrie chimique*, 1893; p. 127 et suiv. — Pour les gaz liquéfiés et corps très volatils (en collaboration avec M. Delépine) (*Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XXI, 1900, p. 289).

lement avec l'oxygène comprimé vers 120 atmosphères, que l'industrie fournit aujourd'hui aux laboratoires.

2. Observons que la présence de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique (ce dernier en petites quantités) n'offre aucun inconvénient pour les déterminations calorimétriques des chaleurs de combustion. Il est même utile, comme je l'ai expliqué, de saturer l'oxygène de vapeur d'eau, dans la bombe elle-même, avant la combustion; ce qui rend négligeables les effets calorifiques dus à la réduction en vapeur d'une partie de l'eau produite par la combustion elle-même. Si l'on opérait avec de l'oxygène sec, il faudrait, en effet, tenir compte de la chaleur absorbée par cette vaporisation. On y obvie en plaçant à l'avance quelques grammes d'eau liquide dans le fond de la bombe.

3. Je ne parlerai pas davantage de l'existence, constante d'ailleurs, d'un peu d'azote dans l'oxygène : ce qui fournit au cours des combustions une trace d'acide azotique, que l'on dose chaque fois, et dont on fait entrer la chaleur de formation comme correction dans les calculs ([1]).

4. Si l'on employait la combustion dans la bombe comme méthode de dosage du carbone et de l'hydrogène, ainsi que je l'ai indiqué, dans ce cas, dis-je, il faudrait opérer avec de l'oxygène exempt d'acide carbonique et de vapeur d'eau, — ce qui est d'ailleurs facile, — et même exempt d'azote, — ce qui est plus délicat. Ces précautions sont inutiles pour les déterminations calorimétriques.

5. Il convient d'envisager spécialement la présence de l'hydrogène et des gaz ou vapeurs combustibles, résultant de la préparation ou de la compression de l'oxygène; car la combustion de ces gaz dégage une certaine quantité de chaleur, qui devrait être retranchée des nombres observés.

([1]) *Traité pratique de Calorimétrie chimique*, p. 127.

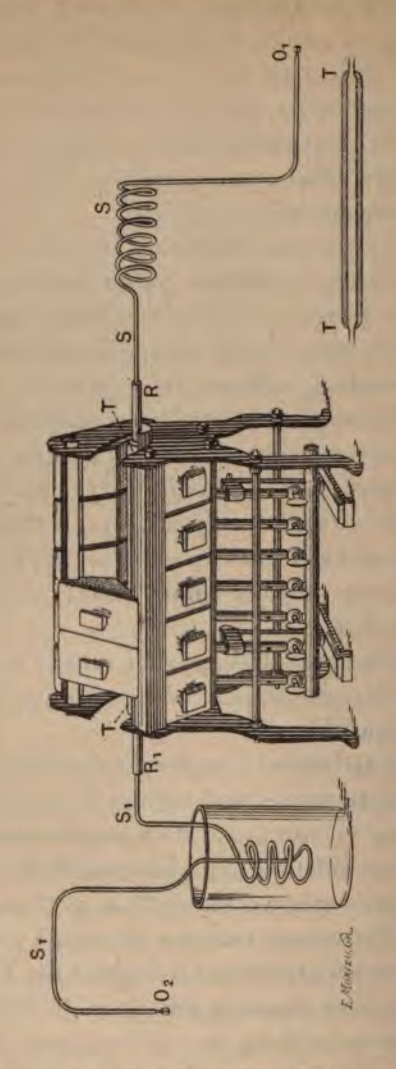
6. En fait, un tel accident est susceptible d'être observé lorsqu'on comprime soi-même l'oxygène à l'aide d'une pompe; ainsi que je le faisais il y a 25 ans, lors de mes déterminations relatives à la chaleur de combustion des gaz en particulier. En effet, j'ai signalé la formation, pendant cette compression, de petites quantités de vapeurs combustibles, aux dépens des matières grasses des soupapes de la pompe.

7. Mais j'ai montré comment cette cause d'erreur pouvait être écartée, en faisant passer lentement l'oxygène comprimé à travers un tube de cuivre rouge très épais et maintenu à la température rouge. En opérant ainsi, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, les vapeurs hydrocarbonées, si faible qu'en soit la proportion, sont brulés exactement, sous les influences simultanées de l'oxygène et de l'oxyde de cuivre (formé aux dépens de l'oxygène lui-même). Le gaz qui sort du tube est refroidi, en traversant une spirale immergée sous l'eau, puis dirigé dans la bombe. Ce gaz est exempt de toute matière combustible; je m'en suis spécialement assuré.

8. Voici la figure de l'appareil que je mets en œuvre dans les cas de ce genre, pour débarrasser l'oxygène de toute vapeur combustible.

L'oxygène arrive en O_1 et pénètre dans un tube capillaire épais de cuivre rouge pur, exempt de zinc. Ce tube S, S est contourné en spirale, et il est soudé à la soudure forte en R_1 avec un tube un peu plus gros R du même métal, d'un diamètre extérieur de 10^{mm} à 12^{mm} et intérieur de 5^{mm} à 6^{mm}. Ce second tube est lui-même soudé à la soudure forte avec un troisième très gros tube TT_1, du même métal pur, d'un diamètre extérieur de 5^{cm} à 6^{cm}, épais de 1^{cm} environ et long de 25^{cm} environ. Le troisième tube est soudé, toujours à la soudure forte, à son autre extrémité, avec un quatrième tube R, prolongé par une spirale $S_1 S_1$, qui se termine en O_2. L'ensemble $S_1 S_1$

est maintenu plongé dans un vase rempli d'eau, de faço



à ramener les gaz, qui traversent les tubes de cuivre, à l
température ambiante.

Le gros tube TT est placé sur une grille et chauffé pa

une rampe de becs de gaz, de façon à le porter au rouge sombre, vers 600° environ.

On fait alors circuler l'oxygène de O_1 en O_2, de façon qu'il traverse lentement le gros tube TT, où il se trouve en contact avec une large et longue surface de cuivre rouge, qui s'oxyde superficiellement. On réalise ainsi la condition nécessaire pour brûler entièrement tous les corps combustibles, tant par l'oxygène libre que par l'oxyde de cuivre.

L'oxygène arrive ensuite dans la bombe calorimétrique froide, placé à l'avance dans le calorimètre rempli d'eau, et il s'y comprime peu à peu jusqu'à 25^{atm}, au contact des substances qu'il doit brûler ensuite.

L'introduction de 8^{l} d'oxygène (mesurés sous la pression atmosphérique), qui doivent être introduits dans la bombe et ramenés à une pression de 25^{atm}, doit durer un quart d'heure environ, pour réaliser une purification convenable.

Cette pression atteinte, on ferme les robinets; on dévisse les joints métalliques en O_2, on détache la bombe. On vérifie l'équilibre de température, établi entre la bombe et l'eau du calorimètre, ou plus exactement la marche du thermomètre calorimétrique; puis on détermine la combustion subite de la matière contenue dans la bombe, comme à l'ordinaire.

9. Pour le succès des manipulations qui précèdent, il est indispensable que toutes les jonctions, depuis la pompe jusqu'à la bombe, soient exécutées avec des pièces de cuivre vissées, sans le moindre emploi de matières organiques, luts, etc. *Les tubes ou fils de caoutchouc spécialement doivent être évités, à cause de leur perméabilité aux gaz atmosphériques et à l'eau hygrométrique,* et de leur altérabilité par l'oxygène, même à la température ordinaire.

10. Observons que les *tubes en caoutchouc ne doivent*

ais être employés pour le maniement des gaz absoment purs.

Alors même qu'un gaz a été complètement desséché, r exemple au point de ne donner aucune trace de fumée, ar l'introduction d'une bulle de fluorure de bore ; il suffit e le faire passer ensuite à travers un tube de caoutchouc ong de quelques centimètres, pour lui restituer des doses sensibles de vapeur d'eau. De là plus d'une erreur commise par les expérimentateurs, qui ne se sont pas tenus en garde contre cette propriété des tubes de caoutchouc.

11. Depuis l'époque où l'oxygène comprimé a été livré couramment par l'industrie, je m'en suis servi d'une façon à peu près exclusive. Mais cet emploi ne va pas sans quelques risques, comme il va être dit, et je ne sais si les précautions nécessaires ont toujours été prises par les opérateurs; ce qui m'engage à entrer dans quelques détails à cet égard.

12. L'oxygène industriel a été tiré principalement, à ma connaissance, de trois sources : deux, savoir le bioxyde de baryum et l'oxyde de manganèse joint à un hydrate alcalin, permettent d'extraire l'oxygène d'une façon continue de l'air atmosphérique, par un simple jeu de températures inégales. Depuis ces dernières années, on a eu recours de préférence à l'électrolyse de l'eau, dans des appareils munis de diaphragmes; de façon à séparer les deux gaz composants : oxygène et hydrogène. Examinons quelles impuretés peuvent résulter de ces différents modes de préparation.

13. Lorsqu'on opère avec les premiers agents et le concours de la chaleur, les impuretés peuvent consister dans des doses plus ou moins notables d'oxyde de carbone et autres gaz de la combustion, mélangés après coup au sein des récipients. On en constate l'existence (après élimination préalable de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau) par les moyens connus, c'est-à-dire en pesant l'acide car-

bonique et l'eau régénérés, au sortir du gros tube de cuivre rouge.

Le passage lent au travers de ce tube élimine les gaz combustibles, et l'oxygène sortant peut être mis en œuvre dans la bombe calorimétrique pour déterminer les chaleurs de combustion des corps renfermés dans celle-ci, par la méthode générale. Mais il faut alors recourir au tube de cuivre rouge dans chaque expérience; ce qui la complique et la ralentit beaucoup.

14. Reste l'oxygène électrolytique : celui-ci est exposé à une cause d'erreur parfois très grave, on veut dire à contenir de l'hydrogène en dose variable, laquelle dépend du fonctionnement plus ou moins parfait des diaphragmes. Le procédé qui précède demeure évidemment applicable à sa purification. Mais, quand la dose de l'hydrogène est très petite, il est préférable de la déterminer une fois pour toutes les expériences de combustion exécutées avec le même tube à oxygène comprimé, et d'en déduire un coefficient de correction, faible d'ailleurs, qui soit applicable à ce groupe d'expériences.

15. Les essais qui suivent préciseront la marche dans les cas de ce genre.

I. *Vérifications.* — 4 litres d'air, sous la pression normale, sec et privé de CO^2 préalablement, par le passage à travers les tubes ordinaires, puis dirigé à travers le tube de cuivre chauffé au rouge, pendant 3 heures.

2 expériences :

	1.	2.	
ubes à ponce sulfurique...	Perte : 0,0005 g	Gain : 0,0006 g	Eau formée nulle.
ube à KOH concentrée..	Perte : −0,0124	» : −0,0118	CO^2 formé nul.
tube à CaO sodée......	Gain : +0,0121	» : +0,0113	

II. *Oxygène comprimé.* — Préparé par les anciennes méthodes : 8^l, mesuré sous la pression $0^m,76$. Durée de l'essai : 5 heures. Ce volume de 8^l représente le poids

d'oxygène comprimé que renfermerait la bombe sous une pression de 25 atmosphères.

Eau........................	Gain : +0,0005
CO^2	Nul.

III. *Oxygène électrolytique comprimé.* — 8[1] mesuré sous la pression $0^m,76$ — en 5 heures. Trois essais distincts :

	1.	2.		3.	Moyen
:au	$0^g,0041$	$0^g,0046$		$0^g,0048$	$0^g,00$
:O^2, Tube à chaux sodée.	$+0^g,002$	$+0,0003$	1er tube à KOH liq.	$-0,0554$	sensibl
			2e tube à CaO sodée.	$+0,0560$	ment r
				$+0,0006$	

Il résulte de ces chiffres que la quantité d'oxygène, susceptible d'être introduite dans la bombe pour une combustion régulière, ne fournit qu'une dose nulle ou négligeable d'acide carbonique pendant la combustion ; tandis qu'elle renferme $0^g,0005$ (un demi-milligramme) d'hydrogène libre. Ce poids est susceptible de développer $17^{cal},2$ par sa combustion ; soit 2 à 3 millièmes des quantités de chaleur qui s'observent le plus communément : dose faible, mais non négligeable. Elle doit varier d'ailleurs suivant les échantillons; sa détermination est donc nécessaire dans tous les cas, car la dose de l'hydrogène est quelquefois beaucoup plus considérable. Il suffirait d'un centième pour occasionner de très grosses erreurs.

Toute détermination calorimétrique qui n'est pas accompagnée par l'indication du dosage exact de l'hydrogène contenu dans l'oxygène électrolytique doit être tenue pour douteuse.

SUR LA TRANSFORMATION DU DIAMANT EN CARBONE NOIR (CHARBON) PENDANT SON OXYDATION, ET SUR LES CHANGEMENTS ISOMÉRIQUES DES CORPS SIMPLES PENDANT LES DÉCOMPOSITIONS ET COMBINAISONS;

PAR M. BERTHELOT.

Au cours de ses expériences sur la combustion du diamant dans l'air, provoquée au moyen du verre ardent (lentille concentrant la chaleur solaire), Lavoisier en a décrit plusieurs, pendant lesquelles la combustion du diamant, avant qu'elle fût complète, avait été accompagnée par la formation d'une substance charbonneuse superficielle, qui subsistait après refroidissement des fragments non brûlés; d'où il a conclu que le diamant est susceptible de se réduire en charbon dans quelques circonstances (*Œuvres*, t. II, p. 72).

Il y a quelques années, j'ai eu occasion d'exécuter des expériences spéciales et méthodiques, pour déterminer la chaleur de combustion du carbone pris sous différents états, et notamment celle du diamant. Or, j'ai observé des faits analogues en brûlant incomplètement dans l'oxygène sec et pur le diamant déposé dans une nacelle, au sein de tubes de porcelaine chauffés modérément dans un fourneau à réverbère, et même de tubes de verre dur échauffés sur une grille à combustion : ce qui exige une température assez élevée, le diamant étant difficilement combustible.

La dose de carbone amorphe ainsi régénéré était extrêmement faible; ce qui ne m'a pas permis d'en étudier l'état isomérique. Cependant il paraît probable que ce carbone renferme du graphite : le graphite se produit en effet

pendant la combustion vive du carbone amorphe dans l'oxygène, d'après mes observations ([1]).

Cette transformation résulte-t-elle de l'action seule de la haute température développée pendant les combustions? ou bien d'un changement d'état isomérique, opéré au moment de la combinaison, par le fait même de cette combinaison, tel que je l'ai observé notamment pour le soufre ordinaire (octaédrique, soluble dans le sulfure de carbone), attaqué par l'acide azotique bouillant ([2]); et en sens inverse, pour le soufre insoluble dans le sulfure de carbone, attaqué par les sulfures alcalins ([3]), ou par l'hydrogène sulfuré? Le soufre ordinaire chauffé pendant quelque temps avec l'acide azotique en ébullition fond et s'attaque; si on laisse ensuite refroidir le tout lentement, le globule de soufre solidifié demeure recouvert d'une couche de soufre insoluble, matière que la simple fusion du soufre ordinaire à cette température ne produit jamais. — On observe également la transformation de la variété de soufre insoluble, peu stable, telle qu'on l'obtient par l'effet du refroidissement brusque du soufre fondu à la température de 160° ou au-dessus, en variété plus stable, par l'effet de son contact prolongé, même à froid, avec l'acide azotique concentré, ou avec l'acide sulfureux ([4]).

J'ai fait des observations analogues pour l'argent pur, mis en présence de l'oxygène ([5]) vers 500°.

Le contact même de certains corps jouant un rôle électro-négatif, au moment de la décomposition d'un composé carboné, suffit pour déterminer (au moins partiellement) l'état du carbone qui se sépare; c'est ce que j'ai constaté

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 418; 1870.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX, p. 485; 1857.

([3]) Même Recueil, 3e série, t. XLIX, p. 436, 439, 443; 1857.

([4]) Même Recueil, 4e série, t. I. p. 393 et 394; 1864.

([5]) Même Recueil, 7e série, t. XXII, p. 289 et 310; 1901.

en observant la production du graphite dans la décomposition pyrogénée, à la température rouge, du chlorure de carbone [1] et des composés iodés, et spécialement dans la dissociation [2] du sulfure de carbone.

Je rappellerai que les diversités si nettes, reconnues par M. Moissan dans la combustion par l'oxygène libre des différentes variétés de carbone, se manifestent également lorsqu'on oxyde par voie humide ces mêmes variétés [3]. C'est ce que j'ai obtenu, par exemple, en les traitant par l'acide azotique pur, ou associé au chlorate de potasse : ce qui fournit, suivant les états du carbone, différents oxydes graphitiques; ou bien certains composés, de l'ordre des acides humiques, transformables ensuite en carbures d'hydrogène diversement condensés par l'acide iodhydrique [4]; tandis que le diamant n'est nullement attaqué par les mêmes voies humides.

De même le carbone amorphe pur, exempt de cendres et d'hydrogène, tel qu'il est obtenu en traitant le charbon de bois au rouge vif par un courant prolongé de chlore, ce carbone pur, dis-je, traité ensuite à froid par une dissolution d'acide chromique, fournit de l'acide carbonique et de l'acide oxalique [5]

RECHERCHES SUR LES ALCALOIDES DES QUINQUINAS;

PAR MM. BERTHELOT ET GAUDECHON.

Nous avons entrepris l'étude thermochimique des principaux alcalis des quinquinas : quinine, quinidine, cincho-

---

(1) Même Recueil, 4e série, t. XIX, p. 422, 423; 1870. — Le formène n'en donne pas.

(2) Même Mémoire, p. 423, et t. XVIII, p. 168-174.

(3) Même Mémoire, t. XIX, p. 421 et *passim*.

(4) Même Mémoire, t. XIX, p. 405 et 415.

(5) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIII, p. 218; 1871.

nine, cinchonidine, cinchonamine. Nous avons opéré sur des produits fournis par Merck, en les purifiant au besoin, et en préparant leurs sels. La composition de tous les corps mis en œuvre a été vérifiée avec soin, par des analyses complètes. Nous avons déterminé ensuite la chaleur de combustion des alcalis et leur formation par les éléments; puis nous avons mesuré la chaleur de formation de leurs sels : à l'état solide, anhydre et hydraté, et à l'état dissous. Nos observations jettent un jour nouveau sur la constitution des polyamines naturelles de l'ordre de la quinine, composés analogues aux éthylènes-diamines, étudiées précédemment par l'un de nous (1), et sur les degrés divers de leur neutralisation par les alcalis. Elles mettent en évidence les changements de constitution moléculaire des bases organiques, à partir des premiers moments de leur précipitation; changements comparables, à certains égards, à ceux des oxydes métalliques précipités, définis autrefois au point de vue thermochimique par M. Berthelot (2) et par M. Recoura (3).

L'isomérie entre les alcaloïdes organiques, tels que la quinine, comparée à la quinidine, et la cinchonine, comparée à la cinchonidine, a fait de notre part l'objet d'une étude spéciale, ainsi que la comparaison de groupes d'alcalis congénères, mais dont la composition est différente.

Ces questions et diverses autres, d'un intérêt général au point de vue de la Mécanique chimique, sont abordées dans les recherches qui suivent.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XX, 1900, p. 163.

(2) Même Recueil, 5e série, t. IV, 1875, p. 174; 6e série, t. I, 1884, p. 102.

(3) Même Recueil, 6e série, t. X, 1867, p. 28, 61, 68. — THERMOCHIMIE, *Données et lois numériques*, t. II, p. 276.

A. — QUININE.

$C^{20}H^{24}Az^2O^2 = 324 = Qn.$

I. Quinine anhydre.

Données expérimentales.

Analyses.

Quinine amorphe, séchée à 105° jusqu'à poids constant.

Poids initial : $11^g,6232$.

Perte à 105° : 1,4495; soit 12,47 centièmes.

Cette perte répond à $2,5 H^2O$. Calculée, 12,2.

La quinine séchée : poids, $0^g,198$; 0,857; 0,920.

Trouvé.	Calculé.
C = 74,0	74,1
H = 7,8	7,4
Az = 8,66 (1)	8,64

Chaleur de combustion :

$$C^{20}H^{24}Az^2O^2 \text{ anhydre} + 25 O^2 = 20 CO^2 + 12 H^2O + Az^2.$$

Trois combustions : $0^g,7996$; $0^g,9509$; $0^g,8500$.

$\Delta t = 2°,605$; $3°,180$; $2°,820$.

Soit pour 1^g : $8211^{cal},4$; $8228^{cal},1$; $8207^{cal},8$: à volume constant. Moyenne : $8215^{cal},7$.

Pour le poids moléculaire 324^g :

$2661^{Cal},3$ à volume constant,

$2663^{Cal},7$ à pression constante.

Formation par les éléments

$20C + 24H + 2Az + 2O$ .... $+50^{Cal},5$.

Je crois utile de donner de suite la chaleur de combinaison de la quinine anhydre et amorphe, avec l'acide

(1) Dosé par le procédé Kjeldahl.

chlorhydrique étendu, comme terme de comparaison des états moléculaires multiples de cette base; sauf à revenir plus en détail sur ses divers chlorhydrates.

$8^g,1$ de quinine anhydre ont été dissous dans 200^{cm^3} d'une solution d'acide chlorhydrique ($HCl = 2^l$).

On a obtenu :

1re expérience, à 12°,1.........	$+16^{Cal},14$
2e expérience, à 11°,9.........	$+16^{Cal},28$
Moyenne..........	$+16^{Cal},21$

II. QUININE HYDRATÉE.

Hydrate cristallisé : $Qn + 3H^2O$.

Préparé au moyen du sulfate neutre $SO^4H^2Qn^2$ dissous dans un excès d'acide sulfurique étendu, $2SO^4H^2$; puis précipité en versant cette liqueur dans un excès d'ammoniaque étendue, à la température ordinaire. Il se forme un précipité caséeux, qui peu à peu se sépare par l'agitation en légers flocons, formés par des amas de cristaux très fins. Après 8 jours de contact, le tout paraît homogène.

Le précipité a été lavé à l'eau pure, à plusieurs reprises, et essoré à la trompe; puis on l'a étalé en couche mince au contact de l'air libre, mais en le recouvrant de papier joseph, pour l'abriter des poussières.

Après 10 jours de contact à l'air, le corps a été analysé :

		Trouvé.	Calculé pour $Qn + 3H^2O$.
C..................	=	63,33	63,49
H..................	=	8,26	7,96

Pour déterminer la chaleur de formation de cet hydrate, on l'a dissous dans l'acide chlorhydrique en opérant sur $9^g,45$ de quinine hydratée; et sur l'acide étendu ($HCl = 2^l$)

$Qn + 4HCl$ étendu à 12°, a dégagé $11^{Cal},58$ et $11^{Cal},39$; moy.: $11^{Cal},48$.

D'où résulte

$$Qn \text{ anhydre} + 3H^2O \text{ liq. à } 12^\circ \text{ dégage } 16^{Cal},21 - 11^{Cal},48 = 4^{Cal},73.$$

La solidification de l'eau à 12° dégagerait $1,54 \times 3 = 4,62$: ce qui donnerait pour la chaleur de formation de l'hydrate rapportée à l'état solide

$$+ 0^{Cal},09,$$

c'est-à-dire que la chaleur de formation de l'hydrate de quinine est voisine de la chaleur de solidification de l'eau combinée : relation fort commune dans l'étude des hydrates peu stables, sans constituer cependant une loi générale.

III. Quinine récemment précipitée.

Nous avons cherché si l'état de la quinine précipitée était identique à celui de l'hydrate cristallisé :

On a opéré de la manière suivante :

1° Quinine anhydre ($8^g,1$) a été dissoute dans l'acide chlorhydrique, 4 HCl étendu ($HCl = 2^l$), à 19°, ce qui a dégagé... $+ 15^{Cal},46$.

On l'a précipitée par 4 KOH étendue ($KOH = 2^l$) ; puis on l'a redissoute aussitôt, sans l'isoler de la liqueur, dans le calorimètre même, par 4 HCl étendu, toujours à 19°, ce qui a donné... $+ 13^{Cal},95$.

Toute la série de ces opérations, à partir de la quinine anhydre, a duré 19 minutes.

La différence $15,46 - 13,95 = + 1^{Cal},51$ représente une transformation ; laquelle est susceptible d'être expliquée si l'on admet la formation lente, mais partielle, de l'hydrate cristallisé renfermant $3H^2O$.

2° On a exécuté la même série d'opérations avec des quantités d'acide moitié moindres, afin de vérifier si l'excès d'acide exerçait quelque influence sur la nature ou la vitesse de la transformation.

On a donc opéré successivement avec 2 HCl, 2 KOH,

2 HCl, à 19°; ce qui a fourni cette fois :

$$15,78 - 13,21 = +2^{\text{Cal}},5,$$

les opérations ayant duré 43 minutes.

Même explication que ci-dessus. Dans l'essai 1°, il y aurait un tiers de quinine transformé; dans l'essai 2°, la moitié.

Cependant cette explication n'est pas certaine, l'identification de la quinine ainsi précipitée, en un espace de quelques minutes, avec un simple mélange de quinine anhydre et de quinine à $3H^2O$, n'étant pas démontrée.

3° Essais semblables, en opérant la précipitation au moyen de l'ammoniaque au lieu de potasse. Quinine anhydre dissoute dans 4 HCl étendu à 11°; ce qui dégage $+16^{\text{Cal}},2$; puis précipitée par $4\,AzH^3$ étendue,

$$(AzH^3 = 2^l)$$

et redissoute aussitôt, c'est-à-dire 4 minutes après dans 4 HCl étendu à 11° : $+14^{\text{Cal}},7$. La différence de ces nombres avec ceux de 1° résulte de celle des températures (19° au lieu de 12°), mais la différence $16,2 - 14,7 = 1^{\text{Cal}},5$ est la même que dans 1°.

IV. Quinine précipitée depuis quelques jours.

On sait que l'hydrate cristallisé, $Qn.3H^2O$, se prépare dans des conditions spéciales, bien connues. Sans en attendre la formation régulière, comme dans les expériences (II), nous avons réalisé la même série d'opérations que dans (III); avec cette différence que le précipité obtenu au moyen de $4\,AzH^3$ étendu $(AzH^2 = 2^l)$ a été abandonné cette fois pendant 5 jours, dans le calorimètre même, en présence de son eau mère; puis on l'a redissous dans 4HCl étendu $(HCl = 2^l)$, à 8° : ce qui a dégagé seulement ... $+7^{\text{Cal}},71$.

Par rapport à l'état précédent (caractérisé par le

chiffre 14,7, en négligeant la différence de températures 11° et 8°) la différence est de ... 7^{Cal}.

Mais, par rapport à la quinine anhydre initiale, on a :

$$16^{Cal},2 - 7^{Cal},7 = +8^{Cal},5.$$

Ce grand écart est d'autant plus remarquable, qu'il surpasse de $3^{Cal},8$ la valeur répondant à l'hydrate cristallisé, $Qn.3H^2O$.

Une semblable transformation lente du précipité peut être interprétée de deux façons :

Soit en supposant un changement progressif dans l'hydratation de la quinine, donnant lieu à un composé tel que $8H^2O$ ou $9H^2O$, beaucoup plus avancé que l'hydrate cristallisé étudié plus haut, $Qn.3H^2O$;

Soit par une transformation moléculaire spéciale de la quinine elle-même, accomplie avec dégagement de chaleur, comme celle de l'oxyde de chrome précipité. La quinine modifiée serait susceptible d'ailleurs d'éprouver en même temps une modification dans le nombre de molécules d'eau qui s'y combinent.

En tout cas, cette modification ne paraît pas changer les propriétés ultérieures des sels de quinine préparés avec son concours.

La quinine anhydre qui nous a servi de point de départ provenait d'une fabrication industrielle, c'est-à-dire qu'elle avait été préparée au moyen de l'ammoniaque.

V. Action des alcalis étendus sur la quinine.

Pour achever d'éclaircir cette question, nous avons examiné l'action de la potasse étendue et de l'ammoniaque étendue sur la quinine anhydre, sur l'hydrate cristallisé et sur un échantillon de quinine précipitée commerciale, qui renfermait 25 centièmes d'eau, environ $6H^2O$, tant mélangée que combinée, mais dont l'état réel de combinaison avec la base n'était pas connu.

D'après les mesures calorimétriques, les actions exer-

cées sur ce dernier échantillon soit par un excès d'eau, soit par la potasse étendue, soit par l'ammoniaque étendue, ont été trouvées sensiblement nulles.

1° 1 partie en poids délayée + 30 parties d'eau à 10°; résultat sensiblement nul.

2° 1 partie en poids + 30 parties d'une solution étendue de KOH(KOH = 2[l]) à 7°,7, pour une molécule de quinine (324[g])... + $0^{Cal},06$.

3° 1 partie en poids + 30 parties d'une solution étendue de AzH^3 (AzH^3 = 2[l]) à 7°,5, pour une molécule de quinine (324[g]).... + $0^{Cal},04$.

Ces nombres rentrent dans les limites d'erreur.

De même :

4° 1 partie de quinine anhydre + 30 parties d'eau pure à 10°;

5° 1 partie $Qn.3H^2O$ cristallisée + 30 parties d'eau pure à 10°.

Le premier résultat montre que la formation de l'hydrate de quinine n'est pas instantanée.

D'autre part :

6° 1 partie $Qn.3H^2O$ cristallisée + 30 parties d'une solution aqueuse étendue de AzH^3(AzH^3 = 2[l]), à 10°, ont fourni, pour 1^{mol} de quinine (324[g])..... + $0^{Cal},15$.

7° 1 partie $Qn.3H^2O$ cristallisée + 30 parties KOH étendue (KHO = 2[l]) à 10°, ont fourni pour 1^{mol} de quinine (324[g])..... + $0^{Cal},17$,

Ces valeurs sont trop faibles pour que les chiffres puissent être garantis.

Cependant :

8° 1 partie de quinine anhydre, préalablement délayée dans 30 parties en poids d'eau, puis additionnée d'un volume égal de solution de potasse (KOH = 2[l]), à 10°, a fourni pour 1^{mol} de quinine ... + $0^{Cal},35$.

9° En opérant de même avec une solution de AzH^3(AzH^3 = 2[l]) à 10°, ... + $0^{Cal},30$.

Ces nombres indiquent un léger dégagement de chaleur attribuable, en partie du moins, à une hydratation lente de la quinine.

VI. Chlorhydrates de quinine.

Il en existe deux, comme pour les diamines :

$$Qn.HCl = 360,5 \quad \text{et} \quad Qn.2HCl = 397.$$

Nous les avons étudiés à l'état solide, anhydre et hydraté, et à l'état dissous.

Monochlorhydrate Qn.HCl.

Hydrate cristallisé (Merck) $Qn.HCl + 2H^2O$.

Analyses.

	Trouvé.		Moyenne.	Calculé.
C	60,34	60,71	60,57	60,55
H	7,30	7,43	7,39	7,31
Cl	9,50	9,10	9,07	8,95

Ce corps séché à 110° a perdu 1,93 H^2O.

Un dosage direct de chlore dans le corps ainsi desséché a donné

HCl............. 10,06; calculé : 10,12;

c'est-à dire

Cl.............. 9,77; calculé : 9,84.

Dichlorhydrate Qn.2HCl, desséché à 100°.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour Qn.2HCl.	Calculé pour Qn.2HCl, $\frac{1}{2}H^2O$.
C	59,0	60,45	59,1
H	7,0	6,54	6,65
Cl	17,6	17,8	17,5

Le sel paraît donc retenir $\frac{1}{2}H^2O$ à 100°.

Chaleurs de dissolution.

Monochlorhydrate.

Sel anhydre : Qn.HCl = 360,5.

1 partie de sel en poids + 165 parties d'eau, à 11°
Pour 1^{mol} : — $1^{Cal},89$ et — $2^{Cal},01$; moyenne — $1^{Cal},95$.

Sel hydraté : Qn.HCl.$2H^2O$.

1 partie de sel dans 150 parties d'eau, à 9°.
Pour 1^{mol} : — $5^{Cal},32$ et — $5^{Cal},37$; moyenne : — $5^{Cal},35$.

D'où résulte :

Qn.HCl solide + $2H^2O$ liquide = sel cristallisé, vers 10° : + $3^{Cal},4$.
L'eau supposée solide.......... + $0^{Cal},4$

Dichlorhydrate. — Dissolution : On a opéré sur le sel séché à 100°, lequel renferme encore une demi-molécule d'eau.

Qn.2HCl.$\frac{1}{2}H^2O$ + Eau en excès, à 9° : — $3^{Cal},85$.

En admettant que l'union de $\frac{1}{2}H^2O$ avec le sel dégage la même quantité de chaleur que sa solidification, soit $0^{Cal},75$ environ, la chaleur de dissolution du sel anhydre serait à peu près — $3^{Cal},1$.

Chaleur de neutralisation. — Nous avons procédé de la manière suivante :

1° On a dissous la quinine anhydre ($8^g,1 = \frac{1}{40}$ de molécule) dans 4HCl étendu, à 11° ;
ce qui dégage ... + $16^{Cal},14$ et $16^{Cal},28$; moyenne + $16^{Cal},21$.

La même opération exécutée à 19° : + $15^{Cal},5$.

A 19°, l'action de 2HCl étendu a donné + 15^{Cal} : valeur qui se confond avec la précédente, dans les limites d'erreur.

Il résulte de ces observations que l'addition des deux derniers équivalents de HCl ne produit pas d'effet ther-

mique bien sensible. Les valeurs précédentes s'appliquent donc bien au dichlorhydrate.

Elles semblent indiquer une légère diminution, à mesure que la température s'élève; conformément à ce qui a été observé pour la neutralisation de la potasse par l'acide chlorhydrique ([1]).

Ainsi

$$\text{Qn anhydre} + 2\,\text{HCl}\,(\text{HCl} = 2^{l})\ \text{à}\ 11^{\circ},\ \text{dégage} + 16{,}2.$$

2° D'autre part, en opérant avec le monochlorhydrate anhydre, dissous dans 300 parties d'eau à 11°, on a obtenu $-1{,}95$.

Le même sel anhydre ($9^{g},012$), 1^{mol} dans $3\,HCl$ étendu ($HCl = 2^{l}$), à 12° : $+4^{Cal},38$.

(Trois déterminations : 4,61, 4,26, 4,28.)

On déduit de ces nombres, vers 11°,

$$\text{QnHCl dissous} + 3\,\text{HCl étendu} : +1{,}95 + 4{,}38 = +6^{Cal},33.$$
$$\text{Qn anh.} + \text{HCl diss.} = \text{QnHCl diss.} = 16{,}21 - 6{,}33 = 9^{Cal},88.$$
$$\text{QnHCl dissous} + \text{HCl dissous} = \text{Qn}.2\,\text{HCl dissous} = +6^{Cal},33.$$

On voit que les deux équivalents successifs dégagent des quantités de chaleur inégales; c'est-à-dire que les deux valences de la quinine répondent à des énergies différentes, conformément aux observations exécutées par M. Berthelot sur les diamines éthyléniques, et aux faits reconnus par MM. Colson et Darzens sur la formation du sulfate de quinine ([2]).

État solide. — La chaleur de formation des deux chlorhydrates de quinine, dans l'état solide, répond aux valeurs suivantes :

$$1^{\circ}\quad \text{Qn anhydre} + \text{HCl dissous} = \text{Qn, HCl solide} \ldots +11^{Cal},83.$$

([1]) *Thermochimie: données et lois numériques*, t. II, p. 180.

([2]) *Thermochimie: données et lois numériques*, t. II, p. 648.

Valeur déduite d'après la chaleur de dissolution : $-1^{Cal},95$.

2° Qn anhydre + 2 H Cl dissous = Qn, 2 H Cl solide + $20^{Cal} + \varepsilon$.

Valeur déduite d'après la chaleur de dissolution : $-3^{Cal},85$ trouvée à 9° pour le dichlorhydrate Qn, 2HCl, $\frac{1}{2}H^2O$ séché à 100°;
ε étant la chaleur fixée par l'union de $\frac{1}{2}H^2O$, valeur que l'on peut supposer provisoirement voisine de $+0^{Cal},75$.

De là résulteraient pour les chlorhydrates formés par le gaz chlorhydrique :

Qn anh. + H Cl gaz. $+29^{Cal},2$; Qn anh. + 2 H Cl gaz. $+55^{Cal},4$.

Si l'on admettait, pour la chaleur théorique nécessaire à la vaporisation de 1^{mol} de quinine, un chiffre voisin de 10^{Cal}, conformément aux analogies, on trouverait pour le monochlorhydrate un chiffre peu éloigné des 42^{Cal} dégagées par l'union de HCl + AzH^3 gazeux. Ces valeurs répondent, en effet, au caractère alcalin bien prononcé de la première valence de la quinine.

VII. — Acétate de quinine : Qn $C^2H^4O^2$.

Analyse du corps cristallisé (Merck).

	Trouvé.	Calculé pour Qn $C^2H^4O^2 + 3H^2O$.
C..............	59,80	60,27
H..............	7,74	7,76

L'acide acétique a été dosé d'une façon approchée, en distillant un poids connu d'acétate en présence de l'acide sulfurique étendu. On prend le titre acide du liquide distillé, après avoir vérifié que cette partie distillée ne contenait pas d'acide sulfurique entraîné.

La distillation a été poussée jusqu'à ce que le corps commençât à noircir.

On a titré avec la soude ($NaOH = 2^l$).

	Trouvé.	Calculé.
$C^2H^4O^2$ dans 2^g de l'acétate..	$0^g,279$	$0^g,274$
$C^2H^4O^2$....................	$13^g,94$	$13^g,69$

On a essayé de déshydrater l'acétate sous la pression réduite (4^{cm}) à 50°, mais une partie de l'acide acétique s'échappe.

Hydrates. — Ce corps a été séché à température ordinaire sur l'acide sulfurique; il a perdu 11,86 pour 100 de son poids, calculé pour la perte de $3H^2O$ (12,32 pour 100).

Il reste donc dans le sel une petite quantité d'eau, H^2O, en admettant qu'à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique aucune quantité d'acide acétique ne soit partie.

Chaleur de dissolution :

1 partie de sel dans 300 parties d'eau à 11°; pour 1^{mol} :

$Qn.C^2H^4O^2 + 3H^2O$: $-5^{Cal},47$ et $-5^{Cal},10$; moyenne: $-5^{Cal},28$

Chaleur de neutralisation :

$Qn + C^2H^4O^2$ dissous $= Qn.C^2H^4O^2$ dissous, vers 11°.	$+10^{Cal},2$
$Qn + 4C^2H^4O^2$ dissous..........................	$+13^{Cal},2$

Ces chiffres sont conclus des données suivantes, observées :

	Cal
Qn. $C^2H^4O^2$ anhydre (1) + 4 HCl étendu à 10°,5 : + 5,74 et + 5,78; moyenne..................	+5,16
Qn. diss. d'abord dans 4 HCl étendu (+ 16,2), puis + $C^2H^4O^2$ étendu...........................	−0,24
Qn. $C^2H^4O^2$, $3H^2O$ crist. diss. dans 4 HCl étendu à 10°,5 : + 0,67 et 0,74; moyenne.............	+0,70
Le même dissous dans $4C^2H^4O^2$: −2,11 et −2,43; moyenne.......................	−2,27

On calcule encore

$$Qn.C^2H^4O^2 + \text{eau} = \text{sel dissous} : -0^{Cal},22.$$

(1) $\frac{1}{10}$ de molécule.

Il résulte de ces données que l'union du 2e $C^2H^4O^2$ dissous dégagerait environ $+ 3^{Cal},5$.

État solide :

Qn anhydre + $C^2H^4O^2$ solide = Qn. $C^2H^4O^2$ solide (1). $+8^{Cal},29$

Hydratation :

Qn.$C^2H^4O^2$ anhydre + $3H^2O$ liq. dégage, à 11°....	$+5^{Cal},16$
Eau solide	$+0^{Cal},4$

La chaleur de neutralisation par l'acide chlorhydrique étendu serait à peu près la même que pour l'acide acétique, dans des limites d'erreur qui peuvent être ici voisines de 1^{Cal}, à cause de la grande dilution des liqueurs rendue nécessaire par la faible solubilité des sels de quinine.

VIII. Lactate de quinine. — Qn.$C^3H^6O^3$:

Sel cristallisé : $C^3H^6O^3 + H^2O$.

	Trouvé.		Calculé.
C.............	64,20	63,80	63,88
H.............	7,11	7,20	7,40
Az............	6,40	6	6,48

A 110° il a perdu 0,77 H^2O, en brunissant fortement; ce qui a interrompu l'expérience de dessiccation.

On a dosé l'acide en dissolvant le sel dans un volume connu de liqueur, en précipitant la quinine par un volume connu de potasse titrée, filtrant, prenant un volume connu du liquide filtré et titrant la potasse par l'acide sulfurique. On a trouvé ainsi : 0,965 d'acide lactique.

Au lieu de 0,988 calculés d'après le poids employé.

Chaleur de dissolution :

On a essayé de mesurer cette quantité en dissolvant $2^g,50$ de lactate cristallisé dans 400^{cm^3} d'eau, vers 11°.

La dissolution n'a pas été complète et l'on a été forcé

(1) Sel séché à froid sur SO^4H^2, en négligeant 0,1 H^2O retenue.

d'évaluer la quantité dissoute d'après titrage, comme ci-dessus. On a trouvé dans deux essais, pour une molécule :

$$-1^{Cal},44 \quad \text{et} \quad 2^{Cal},22; \quad \text{moyenne} : -1^{Cal},8;$$

valeur seulement approximative, en raison de l'imperfection du procédé.

Chaleur de neutralisation :

Qn anh. + $C^3H^6O^3$ étendu, vers 11°.	$+9^{Cal},0$	
Qn anh. + 4 $C^3H^6O^3$ étendu, »	$+14^{Cal},4$	Excès $+5^{Cal},4$

Ces valeurs sont déduites des observations suivantes :

	Cal
Qn. 3 H^2O + 4 $C^3H^6O^3$ étendu, à 11° : +9,93 et +9,90; moyenne	+9,91
Qn. $C^3H^6O^3$ + 4 HCl étendu, à 8° : +5,48 et +5,60; moyenne....................	+5,6
Qn. $C^3H^6O^3$ + 3 $C^3H^6O^3$ étendu, à 8°,4.....	+3,8

Ces nombres sont de l'ordre de grandeur de ceux observés avec les chlorhydrates et acétates, et compris entre des limites analogues à celles des sels d'alcalis et d'oxydes des mêmes familles.

On a encore :

Lactate cristallisé, Qn. $C^3H^6O^3$, H^2O + eau, dissolution à 10°,6.........	$-1^{Cal},83$

En dissolvant le lactate cristallisé dans 3 $C^3H^6O^3$ étendu on a trouvé : + 3,8.

D'où résulte pour le lactate dissous + 5,6; ce qui concorde sensiblement avec la valeur + 5,4 trouvée plus haut.

Voici maintenant les résultats relatifs aux acides bibasiques.

IX. Sulfates de quinine.

Nous en avons étudié deux, savoir :

$$Qn^2.SO^4H^2 \quad \text{et} \quad Qn.SO^4H^2.$$

1° Sulfate bibasique.

I. Sel désséché à 110° :

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C...............	64,82	64,84
H...............	6,75	6,70
SO^4H^2..........	13,07; 13,08	18,13

2. Le sel cristallisé fourni par le commerce renferme 11,50 centièmes de SO^4H^2, valeur qui répondrait environ à $5H^2O$. Mais ce sel paraît être en réalité de l'hydrate ordinaire à $7H^2O$, en partie effleuri.

Après avoir été desséché à froid sur l'acide sulfurique concentré, il retient 4,43 d'eau, éliminable à 110°.

Dans ce dernier état, il a fourni

$$SO^4H^2 = 12,54 \quad \text{et} \quad 12,66 \text{ centièmes.}$$

La formule $Qn^2.SO^4H^2 + 2H^2O$ répond, d'après le calcul, aux valeurs suivantes :

$$SO^4H^2 = 12,63; \quad H^2O = 4,60.$$

2° Sulfate monobasique, autrement dit bisulfate

$$Qn\,SO^4H^2 = 422.$$

On a préparé au laboratoire ce bisulfate.

Ce sel cristallisé, séché à froid entre deux feuilles de papier buvard, a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour la formule $Qn\,SO^4H^2 + 7H^2O$.
C..............	43,76	43,78
H..............	7,10	7,30
SO^4H^2.........	18,40	17,96

Ce sel, desséché à 110°, a fourni ensuite

$$SO^4H^2 = 22,9 \text{ centièmes,}$$

ce qui répond aux rapports

$$Qn\,SO^4H^2 + 0,5H^2O$$

lesquels exigent

$$(SO^4H^2 = 22,8).$$

Chaleur de dissolution et formation des hydrates :

On n'a pas réussi à mesurer la chaleur de dissolution du sulfate bibasique.

Avec le sulfate monobasique, nous avons obtenu ([1]), pour l'hydrate normal :

$Qn.SO^4H^2, 7H^2O$. 1 partie en poids + 330 parties d'eau, à 8°,6
Trouvé pour 1^{mol} : $-3^{Cal},66$ et $-3^{Cal},94$. Moyenne. $-3^{Cal},80$

Sel séché à 110°. $Qn.SO^4H^2, \frac{1}{2}H^2O$. La dissolution dégage, à 12° .... $+5^{Cal},59$
Ce qui fait pour le sel anhydre, environ .... $+6^{Cal},3$

Ce calcul est déduit des résultats observés que voici :

$QnSO^4H^2, 7H^2O$
$+ SO^4H^2 (1^{mol} = 16^l)$ à 12° $-4^{Cal},51$ et $-4^{Cal},51$
$QnSO^4H^2, \frac{1}{2}H^2O$
$+ SO^4H^2 (1^{mol} = 16^l)$ à 12° $+4^{Cal},78$ et $+4^{Cal},98$ Moy. $+4,88$

d'où résulte

$QnSO^4H^2, \frac{1}{2}H^2O + 6\frac{1}{2}H^2O$ eau liquide, sel solide dégage .... $+9^{Cal},39$

ce qui ferait pour $QnSO^4H^2$ solide $+ 7H^2O$ liquide, environ $+10^{Cal},1$ eau solide; ce chiffre se réduit à peu près à zéro.

D'autre part, la chaleur de formation de l'hydrate du sulfate bibasique

$Qn^2SO^4H^2$ solide $+ 2H^2O$ liq. dégage $9^{Cal},8$: Eau solide. $+6^{Cal},8$

Elle se déduit des chiffres suivants, observés :

$Qn^2SO^4H^2$ solide $+ 3SO^4H^2$ étendu = sel dissous. $+15^{Cal},1$
$Qn^2SO^4 2H^2O + 3SO^4H^2$ étendu ... $+5^{Cal},32$ et $+5^{Cal},25$
Moy .... $+5^{Cal},3$

([1]) Dans la Note publiée aux *Comptes rendus* du 19 janvier 1903, p. 135, il s'est glissé quelques erreurs d'impression.

En opérant avec $8^g,1$ d'alcali, on a obtenu :

Qn anhydre + $2SO^4H^2$ ($1^{mol} = 4^l$), à $12°$.	$+18^{Cal},08$ et $17^{Cal},87$	}
Moyenne....	$+17^{Cal},97$	
Qn anhydre + $2SO^4H^2$ étendu, à $12°$..	$+18^{Cal},7$.	

Cette dernière valeur est déduite des deux données de la page précédente, relatives à la dissolution du sulfate, $QnSO^4H^2$ dans l'eau

$$(-3^{Cal},80),$$

et dans l'acide sulfurique étendu, SO^4H^2,

$$(-4^{Cal},51),$$

chiffres desquels il résulte que l'addition de SO^4H^2 étendu à la dissolution du sel $QnSO^4H^2$ absorbe $-0^{Cal},71$.

Cette absorption de chaleur est de l'ordre de celle observée dans la réaction des sulfates neutres sur l'acide sulfurique étendu, réaction endothermique.

Le chiffre 18,7 l'emporte de 2^{Cal} sur la chaleur dégagée par l'union de 2HCl avec la quinine. Résultat comparable aux déterminations d'après lesquelles la chaleur de combinaison des alcalis avec l'acide sulfurique dissous surpasse la chaleur de combinaison avec l'acide chlorhydrique dissous. Entre le chlorure de potassium et le bisulfate de potasse, par exemple, l'écart est à peu près double du précédent.

Formation des sulfates de quinine dans l'état solide : Cette formation peut être établie pour les deux sulfates.

	Cal	
Qn anh. + SO^4H^2 étendu = Sel solide..	+ 13,4 env.	}
Avec SO^4H^2 liq. pur..................	+ 31,3	
Avec cet acide solide................	+ 30,4	
Qn^2 + SO^4H^4 étendu = Sel solide......	+ 20,9	}
Avec SO^4H^2 liquide..................	+ 38,8	
Avec cet acide solide.................	+ 37,9	

ce qui fait pour

$Qn + \frac{1}{2}SO^4H^2$ étendu = Sel solide.....	+ 10,4	}
Avec SO^4H^2 liquide..................	+ 19,4	}
Avec SO^4H^2 solide..................	+ 18,5	}

Ces valeurs ont été calculées d'après les chiffres suivants, observés :

$Qn^2SO^4H^2$ anh. + $3SO^4H^2$ étendu, à 12° = sel dissous. + $15^{Cal},0$ et + 15,24. Moy. + 15,12;		+ $20^{Cal},9$
d'autre part $Qn^2 + SO^4H^2$ étendu. à 12° : + 18,0 × 2.	+ 36,0	

D'après ces chiffres, la formation des deux sulfates normaux dégage :

$Qn^2 + SO^4H^2$ solide = sel solide..	+ 37,9	soit + 19,0 × 2
$Qn^2 + 2SO^4H^2$ solide = sel solide..	+ 60,8	» + 30,4 × 2

X. Oxalates de quinine :

1° Sel neutre.

$\frac{1}{2}(Qn^2.C^2H^2O^4)$ sel neutre; $Qn,C^2H^2O^4$ (bioxalate); $Qn,2C^2H^2O^4$ (quadroxalate).

Sel cristallisé (Merck).

Analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $Qn^2C^2H^2O^4.6H^2O$.
C..................	59,38 (1)	59,54
H..................	7,02	7,32

Cendres (en plus) 0,32.

Le dosage de l'acide, sous forme d'oxalate de chaux, a donné, d'autre part :

$$C^2H^2O^4, \ 10,76 \text{ et } 10,61 = 10,63.$$

Ce corps séché à 110° a perdu 11,09 centièmes de son poids; ce qui répond sensiblement à $5H^2O$ perdus (10,61). Il resterait donc environ H^2O fixés sur le sel.

(1) Cendres deduites.

L'analyse du sel desséché à 110° a donné, cendres déduites :

	Trouvé.	Calculé pour $Qn^2C^2H^2O^4, H^2O$.
C	66,3	66,66
H	6,70	6,87

Cendres (en plus) 0,42.

2° Sel acide.

On a essayé de préparer l'oxalate acide $Qn . C^2O^4H^2$. Dans deux essais, on a exécuté deux cristallisations successives : la première répondant à l'oxalate neutre précédent; la deuxième était un tétroxalate, en aiguilles soyeuses d'aspect nacré.

Analyse du tétroxalate :

	Trouvé.	Répondant à $CH(C^2O^4H^2)^2 + 0,5H^2O$.
C	56,18	56,10
H	5,88	5,65
Az	5,47	5,45
$C^2H^2O^4$	35,00	35,08

Chaleur de neutralisation :

On a opéré sur 8g,1 de quinine.

Qn anh. + $3C^2H^2O^4$ diss. (1 mol. = 4^l),
à 11° .... +16,25 et 16,40; moy. $+16^{Cal},32$

On a encore :

Qn anh. + $2C^2H^2O^4$ dissous .... $+15^{Cal},2$

Cette dernière valeur est déduite des données expérimentales suivantes :

$Qn(C^2H^2O^4)^2\frac{1}{2}H^2O$ sol. + eau (1 p. sel + 120 p. eau),
à 9° .... −10,33 et 10,57; moy. $-10^{Cal},45$

$Qn(C^2H^2O^4)^2\frac{1}{2}H^2O$ sol. + $C^2H^2O^4$ ($1^{mol} = 20^l$),
à 10° .... −9,36 et −9,31; moy. $-9^{Cal},34$

il résulte de ces chiffres que l'addition de $C^2H^2O^4$ dissous

présence de l'eau :

	Cal		Cal
+ HCl diss..........	+ 9,9	+ 2HCl diss........	+16,2
+ $C^2H^4O^2$ diss......	+10,0	+ 2$C^2H^4O^2$ diss.....	+13,0
+ $C^2H^6O^3$ diss......	+ 9,0	+ 2$C^3H^6O^3$ diss.....	+14,4
+ $\frac{1}{2}SO^4H^2$ diss......	+10,3	+ SO^4H^2 diss.......	+18,7
+	......	+ $C^2H^2O^4$ diss., env.	+15,2

2° Qn solide dégage, en formant des sels solides et anhydres :

	Cal		Cal
+ HCl gaz..........	+29,3	+ 2HCl gaz....	+55,2
+ $C^2H^4O^2$ solide....	+ 8,15		
+ $\frac{1}{2}SO^4H^2$ solide....	+30,4	+ SO^4H^2 solide.....	+37,9

On voit que les *sels monoacides,* et sels équivalents, *dans l'état dissous,* donnent des chaleurs de neutralisation voisines entre elles, en somme, pour les acides ci-dessus : conformément à ce qui arrive en général pour ces mêmes acides, unis aux alcalis et oxydes métalliques.

Dans l'état dissous, les *sels diacides* fournissent des valeurs plus considérables. Mais elles sont loin d'être doubles des précédentes : ce qui montre que la seconde valence de la quinine n'équivaut pas à la première.

Il importe d'ajouter que cette conséquence n'est pas subordonnée à l'action du dissolvant, au moins comme signification générale ; car elle subsiste dans la comparaison des sels anhydres et indépendamment de toute action de l'eau : ce qui prouve qu'elle ne résulte pas de la dissociation électrolytique, quelle que soit d'ailleurs la théorie relative à ce dernier phénomène.

Dans l'état solide, en comparant les sels anhydres de quinine avec les sels minéraux, on reconnaît d'abord que la chaleur de formation du monochlorhydrate peut être rapprochée de celle du chlorhydrate d'ammoniaque; quoique un peu inférieure: la quinine représente donc une base assez énergique.

La formation thermique des sels des oxydes minéraux n'est pas comparable directement à celle des sels quiniques, à cause de l'élimination des éléments de l'eau. Cependant, on peut établir cette comparaison jusqu'à un certain point, en évaluant la différence qui existe entre les chaleurs de formation des sulfates et des acétates des mêmes bases; tous ces sels étant rapportés à l'état solide et anhydre bien entendu. On trouve ainsi [1] :

$\frac{1}{2}SO^4K^2 - C^2H^3KO^2$	41,2 − 21,7 = 19,5
$\frac{1}{2}SO^4Na^2 - C^2H^3NaO^2$	35,1 − 17,2 = 17,9
$\frac{1}{2}(SO^4H^2Qn^2) - C^2H^4O^2Qn$	30,4 − 8,2 = 22,2

Tandis que la différence entre les chaleurs de formation des sulfates et acétates des bases terreuses, ou métalliques, est exprimée par des chiffres beaucoup plus faibles, tels que :

$\frac{1}{2}(SO^4Ca - C^4H^6CaO^4)$	24,6 − 10,6 = 14,0
$\frac{1}{2}(SO^4Mn - C^4H^6MnO^4)$	16,4 − 4,0 = 12,4
$\frac{1}{2}(SO^4Zn - C^4H^6ZnO^4)$	11,7 − 3,2 = 8,5
$\frac{1}{2}(SO^4Cu - C^4H^6CuO^4)$	11,2 − 4,2 = 8,0
$\frac{1}{2}(SO^4Ag^2) - C^2H^3AgO^2$	19,3 − 8,0 = 11,3

Ces différences caractérisent l'énergie relative des bases dans la formation saline. On voit dès lors que la quinine, au point de vue de son énergie alcaline, est comparable aux alcalis minéraux proprement dits. Elle tendrait à partager les acides avec eux, si son insolubilité n'en déterminait l'élimination au sein des dissolutions; comme il arrive toutes les fois que le voisinage des chaleurs de formation des sels résultant soit de l'union d'un seul acide avec deux bases différentes, soit de l'union d'une même base avec deux acides différents, donne lieu à des phénomènes d'équilibre nettement accusés.

---

[1] THERMOCHIMIE, *Données et lois numériques*, p. 767 et 777.

B. — QUINIDINE :

$$C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2} = 324 = Qd.$$

La quinidine est un alcali isomérique avec la quinine. Nous en avons déterminé la chaleur de combustion, la chaleur de formation par les éléments, la chaleur de combinaison avec les acides chlorhydrique et sulfurique; en opérant sur la quinidine anhydre et sur la quinidine récemment précipitée. Ces données permettent de faire une comparaison approfondie entre les deux alcalis isomériques.

Voici les résultats observés sur un alcali fourni par Merck.

Analyse.

Le corps a été séché d'abord à poids constant à 110°.

La perte de poids du composé commercial correspondrait à $2,17H^2O$; mais l'analyse centésimale n'a pas confirmé ce résultat; ce qui a obligé à rechercher l'origine de cette divergence. Elle a été éclaircie en constatant que le composé commercial contenait de l'alcool de cristallisation, lequel a été isolé en nature, en distillant le sel avec de l'eau.

Mylius a signalé en effet un composé :

$$C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2} + C^{2}H^{6}O,$$

dissociable à la température ordinaire.

Notre composé, séché à 110°, a fourni ensuite à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2}$.
C..................	74,16	74,07
H..................	7,56	7,41
Az.................	8,46	8,64

Chaleur de combustion. — On a trouvé : Pour 1g : $8217^{cal},3$ et $8206^{cal},2$; moyenne, 8212^{cal}.

Dès lors, on a :

Pour le poids moléculaire... $2660^{Cal},5$ à volume constant
» ... 2663^{Cal} à pression constante

On a vu plus haut (p. 445) que la quinine a donné $2663^{cal},7$ à pression constante; c'est-à-dire sensiblement la même valeur.

2. *Formation par les éléments :*

$$20\,C + 24\,H + 2\,Az + 2\,O : +51^{Cal},2.$$

La quinine a donné : $+50^{Cal},5$.

Les deux isomères ont donc sensiblement la même chaleur de formation, conformément à une loi générale découverte par M. Berthelot et vérifiée depuis sur de nombreux exemples pour les isomères de même fonction chimique.

3. *États multiples de la quinidine :*

Qd anhydre = 4HCl étendu ($HCl = 2^l$), à 12°, dégage $+15^{Cal},95$.

On ajoute à la liqueur 4KOH étendue ($KOH = 2^l$), ce qui précipite l'alcaloïde; puis on le redissout après un repos de 18 heures, toujours par 4HCl, sans changer de vase le liquide préparé dans le calorimètre. Cette nouvelle opération a dégagé :

$$+13^{Cal},27.$$

Différence : $15,95 - 13,27 = +2^{Cal},7$.

De même avec $2\,SO^4H^2$ étendu ($1^{mol} = 4^{Cal}$), à 12° :

On a obtenu d'abord $+17^{Cal},60$, et 17,43; soit en moyenne : + 17,51 ;

Et plus tard, par redissolution de ce précipité au moyen du même acide : $+15^{Cal},29$.

La différence $17,51 - 15,29 = 2^{Cal},2$.

Observons que cette différence entre les chaleurs de neutralisation initiale et finale ne s'établit pas instanta-

nément ; en effet, la redissolution immédiate du précipité obtenu avec le chlorhydrate, puis traité par $2HCl$ a donné

$$15^{Cal},45;$$

de même une redissolution par $2SO^4H^2$, opérée dans le plus bref délai, a donné

$$16^{Cal},68;$$

au lieu des valeurs $17^{Cal},5$ initiale et $15^{Cal},3$ obtenue après quelque temps.

Les variations observées ainsi dans la constitution de l'alcali précipité sont semblables à celles que nous avons reconnues pour la quinine.

4. *Chaleurs de neutralisation. — État dissous.*

Les quantités de chaleur dégagées par la dissolution de la quinidine anhydre dans les acides ont, d'après ce qui précède, les valeurs suivantes :

Qd + $4HCl$ étendu, à 12°.........	$+15^{Cal},95$
Qd + $2SO^4H^2$ étendu, à 12°.......	$+17^{Cal},51$

Ces valeurs sont sensiblement les mêmes que pour la quinine :

Soit avec $4HCl$: $+16^{Cal},2$,

Et avec $2SO^4H^2$: $+18^{Cal},0$.

Les deux isomères ont donc sensiblement les mêmes chaleurs de combinaison avec les acides, dans l'état de dissolution.

Dans l'*état solide*, nous avons exécuté les mesures pour l'un des sulfates de quinidine. Ces mesures ont conduit, d'après le calcul, au chiffre :

$$\text{Qd anh.} + SO^4H^2 \text{ crist.} = \text{Qd}.SO^4H^2 \text{ solide} : +27^{Cal},9,$$

valeur qui s'écarte peu du chiffre $30^{Cal},4$ observé avec la quinine.

La valeur qui précède est calculée d'après les observations qui suivent :

1° *Analyses.* — Sulfate de quinidine neutre (bibasique) (Merck) :

	Trouvé.	Calculé pour $Qd^2.SO^4H^2 + 2H^2O$.
C	61,53	61,38
H	7,09	6,90
SO^4H^2	12,65	12,53

Ce corps ne perd pas d'eau à 110°.

1^{mol} $Qd^2.SO^4H^2 2H^2O$, dissoute dans 3 SO^4H^2 étendu ($1^{mol} = 4^l$) à 12°,9, a dégagé

$$+9,575 \quad \text{et} \quad 9,65.$$

Moyenne, $9^{Cal},61$.

2° Bisulfate $Qd.SO^4H^2$.

Le sel cristallisé, séché à l'air, perd à 100° : 13,3 centièmes, chiffre qui répond à $3,5H^2O$.

Il renferme ensuite, d'après dosage au sulfate de baryte, $SO^4H^2 = 23,12$ centièmes.

Calculé pour $Qd.SO^4H^2$: 23,22.

$1^{mol}Qd^2SO^4H^2 + SO^4H^2$ centièmes ($1^{mol} = 8^l$), à 14°,8 : $+6^{Cal},65$.

D'où résulte :

Qd anhydre $+ SO^4H^2$ étendu dégage $17,60 - 6,65 = 10^{Cal},95$.

On a encore trouvé pour les chlorhydrates :

	Cal
$QdHCl.H^2O$ crist. + 3 HCl étendu, à 14° + 0,96 et 0,93.	+ 0,95
{ $Qd2HCl.2H^2O$ (¹) + 2 HCl étendu, à 14°	— 5,59
{ $Qd2HCl.2H^2O$ + eau, dissolution, à 11°	— 5,95

Les deux dernières valeurs sont sensiblement identiques, ce qui montre que la saturation n'exige pas plus de 2 HCl.

Il résulte de ces observations que les deux alcalis iso-

(¹) Analyse : Trouvé Cl = 16,78 et 16,88 ; calculé 16,88.

mères, quinine et quinidine, ont la même fonction, les mêmes chaleurs de formation et les mêmes chaleurs de neutralisation.

C. — CINCHONINE :

$$C^{19}H^{22}Az^2O = 294 = Cch.$$

Cinchonine cristallisée, séchée à 105° (1).

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C	77,61	77,55
H	7,65	7,48
Az	9,55	9,52

Chaleur de combustion : Pour 1g : $8661^{cal},4$; 8653,4 ; 8642,6. Moyenne, $8652^{cal},5$.

Pour le poids moléculaire : $2543^{Cal},8$ à volume constant ; $2546^{Cal},2$ à poids constant.

Formation par les éléments :

$$19C + 22H + 2Az + O : + 4^{Cal},7.$$

Les formules brutes de la quinine et de la cinchonine diffèrent par les éléments $C + H^2 + O$. Mais la constitution de ces deux alcalis est trop mal connue pour qu'il soit possible d'établir entre eux un lien de genèse de quelque probabilité. En fait, leur chaleur de formation par les éléments diffère de

$$50^{Cal},5 - 4^{Cal},7 = 45^{Cal},2.$$

Peut-être serait-il permis d'observer que la différence homologue CH^2 répond en général à une valeur voisine de 5^{Cal} à 6^{Cal} et que l'addition d'un atome d'oxygène, avec détermination d'une fonction alcoolique (substitution H par l'hydroxyle), — par exemple la transformation d'un acide en acide-alcool, — dégage de 40^{Cal} à 45^{Cal} environ (2).

(1) Perte de poids : 0,07 centièmes.

(2) *Thermochimie : Données et lois numériques*, t. I, p. 641.

La somme de ces deux effets répond à un chiffre voisin de 50^{Cal}.

De même l'addition de CH^2O à un alcool, avec adjonction d'une seconde fonction alcoolique, dégage en moyenne 52^{Cal} (1).

Toutes ces valeurs sont voisines des 45^{Cal} qui caractérisent la différence entre la cinchonine et la quinine. Ce sont là des indices qui peuvent mettre sur la trace des relations constitutionnelles entre ces deux alcaloïdes.

États multiples de la cinchonine :

Cch anhydre (2) + SO^4H^2 étendu ($1^{mol} = 4^l$), à 17°,5 :
+ $15^{Cal},76$; + 16,14 ; + 15,68. Moyenne : + $15^{Cal},86$.

La liqueur a été précipitée par 2 KOH, et le précipité redissous quelque temps après dans SO^4H^2 étendu : ce qui a fourni + $16^{Cal},2$, valeur qui ne se distingue pas de la précédente.

La cinchonine récemment précipitée aurait donc le même état que la cinchonine cristallisée.

Chlorhydrates. — Cch.HCl et Cch.2HCl.

Analyse. — Sel cristallisé : Cch.HCl.$2H^2O$.

	Trouvé.	Calculé.
HCl	10,0	10,0

Cch.HCl desséché.

	Trouvé.	Calculé.
KCl	11,1	11,4

État dissous. — *Neutralisation.*

Cch + 2HCl étendu (HCl = 2^l) :
à 12° : + 13,31 et + 13,00 : moyenne. + $13^{Cal},16$
Cch + HCl étendu .... + $6^{Cal},80$

Cette dernière valeur a été calculée d'après les observa-

(1) Même Ouvrage, p. 514.
(2) On a opéré sur $7^g,35$.

tions suivantes :

		Cal
Ch. H Cl solide + eau, à 11° : — 2,35 et 2,25	....	—2,30
» + H Cl étendu : + 4,06 et 4,06	....	+4,06
	Différence...	6,36

De là résulte :

Cch solide + H Cl gaz = Cch. H Cl crist .... $+26^{Cal},5$

Hydrates :

Cch. H Cl.2H²O + eau à 11° (1 partie de sel + 100 parties d'eau) :
— 3,65 et — 3,93 ; moyenne..................... $-3^{Cal},79$

De là résulte :

Cch. H Cl. 2H²O liq., à 11° = sel cristallisé : 3,79 — 2,30 = $+1^{Cal},49$

Sulfates. — $\overline{Cch}^2$. SO⁴H² et Cch. SO⁴H².

Analyses : $\overline{Cch}^2$. SO⁴H². 2H²O cristallisé.

	Trouvé.	Calculé.
SO⁴H²	13,61	13,57

Ce sel, séché à 110°, n'a perdu qu'un tiers de son eau de constitution.

Neutralisation :

Cch + SO⁴H² étendu, à 17°,5,
sel dissous : 15,76 ; +16,14 ; +15,68 ; moy. $+15^{Cal},86$

c'est-à-dire

$\overline{Cch}^2$ + 2SO⁴H² étendu..... .... $+31^{Cal},72$
$\overline{Cch}^2$ + SO⁴H² étendu.................. $+23^{Cal}$

Le premier nombre a été mesuré directement ; le second calculé d'après les observations suivantes :

Cch². SO⁴H², 2H²O cristallisé + eau, à 17°,5........ $+3^{Cal},36$
Cch². SO⁴H², 2H²O cristallisé
+ SO⁴H² étendu : + 12,47 et + 12,46 .... $+12^{Cal},46$

d'où résulte

$\overline{Cch}^2$. SO⁴H² dissous + SO⁴H² dissous.... $+9^{Cal},10$

Comparons les valeurs relatives à la neutralisation de la cinchonine aux valeurs relatives à la quinine.

Pour les chlorhydrates de quinine, dans l'état dissous, nous avons trouvé : + 16,2 et + 9,9;

Valeurs supérieures aux chiffres obtenus par la cinchonine : + 13,15 et + 7,5.

Les excès étaient respectivement : 3,05 et 2,4.

D'autre part, pour le sulfate de quinine, on a observé :

$Qn + SO^4H^2$, à l'état dissous.......... $+18^{Cal},7$

tandis qu'avec la cinchonine :

$Cch + SO^4H^2$ étendu.................. $+15^{Cal},9$

l'écart + 2,8 correspond à celui des dichlorhydrates.

Entre les deux sulfates de quinine, l'écart à l'état dissous n'a pas été mesuré; mais entre les deux sulfates de cinchonine dissous, nous avons trouvé : $4^{Cal},55$, écart analogue à celui des deux chlorhydrates : 5,65.

Tous ces résultats concordent pour indiquer que la cinchonine paraît être une base un peu plus faible que la quinine.

Venons à la comparaison des sels à l'état solide, qui présente un caractère plus général,

$Cch + HCl$ gaz $= Cch.HCl$ solide...... $+26^{Cal},5$

valeur inférieure à 29,3 trouvée pour la quinine.

Quant au sulfate de cinchonine, nous n'avons pas d'observations pour l'état anhydre. Mais pour le sulfate hydraté, $Cch^2.SO^4H^2.2H^2O$ cristallisé, on déduit des chiffres donnés plus haut :

$Cch^2 + SO^4H^2$ dissous = sel dissous....	$31,7 - 9,1 = 12,6$
Sel solide, $2H^2O$......................	$+19,3$
Sel solide anhydre......................	$-19,3 - \alpha$

et par conséquent

$Cch^2 + SO^4H^2$ solide = sel solide anhydre......... $+36,3 - \alpha$

Cette valeur est inférieure à $+37^{Cal},9$, chiffre observé pour la quinine.

Observons en passant que la déshydratation du sulfate de cinchonine est fort difficile.

D. — CINCHONIDINE :

$C^{19}H^{22}Az^{2}O = 294 =$ Cn ch.

Isomère de la cinchonine.

Analyses.

	Trouvé.	Calculé.
C	77,50	77,55
H	7,51	7,48
Az	9,55	9,52

Combustions. — Pour 1^{gr}, 8649,2 et 8653,9; moyenne 8651,5 (2 expériences sur des poids voisins de 0,1;

D'où l'on conclut :

Pour le poids moléculaire. $2543^{Cal},6$ à vol. const.
» $2545^{Cal},9$ à pres. constante.

Observons que la cinchonine a donné : $2546^{Cal},2$, à pression constante, sensiblement la même valeur.

Formation par les éléments : $+ 4^{Cal},95$.

La cinchonine a donné $+ 4^{Cal},75$.

C'est la même valeur sensiblement.

Les deux isomères ont donc la même chaleur de combustion et, par conséquent, la même chaleur de formation.

États multiples :

Cn ch cristallisée + 4 H Cl étendu, à 13°,6.. $+ 13^{Cal},8$

Cn ch dissoute dans 4 H Cl étendu, précipitée par 4 K OH étendue, redissoute sans grand délai dans 4 H Cl étendu, à 16°,7 : $+ 14^{Cal},0$; toute cette série d'opérations étant effectuée par le même calorimètre. C'est la même valeur, dans la limite d'erreur.

De même, en opérant en présence de $2SO^4H^2$ étendu à 13°, la base cristallisée et la base précipitée, puis conservée pendant 18 heures ont fourni sensiblement les mêmes chiffres.

CHLORHYDRATES. — CnCh.HCl et CnCh.2HCl.

Etat dissous :

$$CnCh + 4HCl\ (HCl = 2^l),\ \text{à}\ 13^o : +13{,}80.\ \text{Moyenne} : +13^{Cal},80$$

Cette valeur est applicable également à 2HCl, d'après expérience.

D'autre part,

$$CnCh + HCl\ \text{étendu, à}\ 14^o \ldots\ +9^{Cal},13$$

Cette valeur est déduite des expériences ci-dessous relatives à la dissolution du chlorhydrate cristallisé :

Dans l'eau	$-4^{Cal},41$
Et dans 3HCl étendu	$+0^{Cal},26$

La différence représente la chaleur de transformation du monochlorhydrate en bichlorhydrate, à l'état dissous : soit $+4^{Cal},67$.

Etat solide :

Monochlorhydrate cristallisé : $CnCh.HCl.H^2O$.

Analyse :

	Trouvé.	Calculé.
C..............	65,29	65,42
H..............	7,15	7,19
HCl...........	10,39	10,47

Ce corps séché à l'étuve a perdu 4,8 centièmes.

Calculé d'après la formule : 5,1.

Il renferme alors :

	Trouvé.	Calculé.
HCl...........	10,98 et 10,91	11,04

Dissolution :

CnCn.HCl anhydre (1 p. + 100 p. eau), (à 11° 2 expériences)................		+0,7 environ.
CnCh. H^2O + eau (1 p. sel + 400 p. eau à 11°,5)..........	−4,41 et −4,41	Moyenne $+4^{Cal},41$
CnChHCl.H^2O + 3HCl étendu, à 14°,5.	+0,24 et +0,28	Moyenne $+0^{Cal},26$

Il résulte de ces chiffres que l'union de H^2O liquide avec le sel anhydre dégagerait environ $+5^{Cal},1$.

On calcule d'après ces données :

CnCh + HCl gaz = sel solide : $+26^{Cal}$ environ.

SULFATES : CnCh².SO^4H^2 et CnCh.SO^4H^2.

Analyse du sulfate cristallisé : CnCh²,SO^4H^2.2,5H^2O

	Trouvé.	Calculé.
C............	62,28	62,37
N............	7,15	6,97
SO^4H^2.......	13,80 et 13,49	13,45

Ce composé, séché à l'étuve à 110°, retient une molécule d'eau.

	Trouvé.	Calculé.
C................	64,85	64,77
H................	6,85	6,86
SO^4H^2...........	14,11	13,95

Neutralisation :

CnCh² sol. + SO^4H^2 ét. = sel dissous : $+15^{Cal},3 \times 2 = +30^{Cal},6$

CnCh² + SO^4H^2 étendu : $+15^{Cal},6$ environ.

Ces valeurs se déduisent des expériences suivantes :

CnCh cristallisé + 2SO^4H^2 étendu, à 14° : $+15^{Cal},6$.

La dissolution dure près de 10 minutes; ce qui ne donne pas un résultat très précis.

CnCh cristallisé + SO^4H^2 étendu, à 13°,6 : $+15^{Cal},97$.

D'autre part on a dissous le sulfate (séché à 110°) dans l'acide sulfurique étendu :

$CnCh^2SO^4H^2.H^2O + 3SO^4H^2$ ét. à 15° : $+11^{Cal},90$ et $+11^{Cal},74$.
Moyenne.......................... $+11^{Cal},82$.

La chaleur de dissolution du sulfate dans l'eau pure n'a pas été mesurée.

On a précipité l'alcali par 8KOH étendue ; puis on l'a redissous dans $4SO^4H^2$ étendu, ce qui a fourni tout d'abord (expérience immédiate)................ $+15^{Cal},26$

Et plus tard, toujours pour 1 molécule de cinchonidine, après 18 heures........ $+15^{Cal},34$

Moyenne..... $+15^{Cal},30$

La chaleur de formation du sulfate pour une molécule de quinine surpasse de 2 unités environ celle du bichlorhydrate; ce qui est conforme aux résultats observés avec les alcalis minéraux.

Les chaleurs de neutralisation de la cinchonidine sont à peu près les mêmes que celles de la cinchonine.

E. — CINCHONAMINE :

$C^{19}H^{24}Az^2O = 296 = Cqn$.

Analyse (produit Merck).

	Trouvé.	Calculé.
C..............	76,84	77,02
H..............	8,03	8,10
Az.............	9,54	9,46

Chaleur de combustion : 8762,1 et 8764,1; soit 1^g : $8763^{cal},2$.

D'où :

Pour le poids moléculaire...... $2593^{Cal},9$ à vol. const.,
» $2596^{Cal},5$ à pres. const.

Formation par les éléments : $+23^{Cal},4$.

La formule diffère de celle de la cinchonine par H^2 en

plus. La fixation de H^2 répondrait donc à

$$23,4 - 4,7 = 18^{Cal},6,$$

valeur de l'ordre de grandeur de la chaleur dégagée par l'hydrogénation des divers aldéhydes changés en alcools (¹) (alcool benzylique + 15,4; alcool campholique + 17,0; glucose en mannite + 17,7, etc.).

La chaleur de formation des sels de cinchonamine dissous n'a pu être déterminée avec une exactitude suffisante, à cause de leur très petite solubilité.

État solide. — En raison de cette circonstance, nous avons opéré la combustion des sels, et déduit des résultats obtenus les chaleurs de formation des sels anhydres. Quoique cette méthode soit assurément moins précise, les valeurs se déduisant de nombre trente fois plus grands, nous donnerons les résultats observés, sous toutes réserves.

CHLORHYDRATE : Cqn . HCl.

Analyse :

	Trouvé.	Calculé.
C..............	68,66	68,56
H..............	7,58	7,51
HCl............	10,93	10,97

Chaleur de combustion : Cqn . HCl (trois opérations) : 7770,2; 7757,3; 7755,2; moyenne pour 1^g : $7760^{cal},9$.

D'où, pour le poids moléculaire........ $2580^{cal},5$ à vol. const.,
» .... $2583^{cal},1$ à pres. const.

Ces combustions ont été opérées en présence d'un peu d'acide arsénieux pour empêcher la formation de chlore libre (¹).

Formation par les éléments : $+76^{Cal},2$.

Ce qui donnerait pour

Cqn. + HCl gaz = sel solide... $+30^{Cal},8$.

(¹) THERMOCHIMIE : *Données et lois numériques*, t. I, p. 577.
(¹) *Voir* mon *Traité de Calorimétrie chimique*.

Comme contrôle par voie humide, on a traité le chlorhydrate cristallisé par l'acide sulfurique étendu

$$Cqn.HCl + 4SO^4H^2 \text{ étendu} \ldots\ldots \quad +4^{Cal},4$$

En supposant un déplacement total de HCl étendu, ce résultat, joint à ceux qui suivent, donnerait pour

$$Cqn. + HCl \text{ gaz} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +29^{Cal},8;$$

Ce qui concorde.

Ces valeurs sont comparables à la formation du chlorhydrate de quinine solide : + 29,3.

Azotate : Cqn. Az O^3 H.

Analyse :

	Trouvé.	Calculé.
C..............	63,6	63,5
H..............	7,4	7,0

Chaleur de combustion : Pour 1g

AzO^3H. (dosé sous forme de AzO)....... 17,5 centièmes

7108,5 et 7121,1; moyenne 7127^{cal}.

D'où

Pour le poids moléculaire........ $2558^{Cal},6$ à vol. const.,
» .... $2560^{Cal},2$ à pres. const.

Formation par les éléments : + 94,2.

Ce qui donne

$$Cqn + AzO^3H \text{ gaz} = \text{sel solide} \ldots \quad + 36,6.$$

Valeur comparable à la formation du chlorhydrate.

On a encore

$$Cqn + AzO^3H \text{ solide} = \text{sel solide} \ldots \quad + 28,6.$$

Sulfates : On a étudié le sel bibasique :

$$Cqn^2.SO^4H^2.H^2O \text{ (Merck).}$$

Analyse :

	Trouvé.	Calculé.
C..............	64,45	64,40
SO^4H^2.........	13,85	13,84

A 110° ce sel a perdu seulement $\frac{2}{3}$ de molécule d'eau, puis il s'est coloré fortement.

Neutralisation :

La cinchonamine dissoute dans $4SO^4H^2$ étendu, à 12°, a dégagé $+7^{Cal},88$ et $+7,98$; moyenne $+7,93$.

La dissolution a été précipitée par 8KOH étendue : puis le précipité redissous dans $4SO^4H^2$ étendu; ce qui a fourni... $+7^{Cal},59$ et $+7,51$.

Il ne paraît donc pas que l'état moléculaire de l'alcali ait varié sensiblement au cours de ces opérations.

D'autre part le sulfate hydraté a été dissous dans un excès d'acide :

$$\overline{Cqn}^2.SO^4H^2.H^2O + 7SO^4H^2 \text{ étendu, à } 12° :$$
$$+3,09 \text{ et } 3,06 \text{; moyenne } + 3^{Cal},06.$$

On a encore trouvé

$\overline{Cqn}^2.SO^4H^2.H^2O$ (1 p. + 100 p. d'eau) + eau à 11°... $+0^{Cal},28$

Ces chiffres, sans avoir une signification absolue, donnent cependant une idée de la chaleur de formation des sels de cinchonamine. Ils sont comparables aux résultats obtenus avec la quinine et d'un ordre de grandeur peu éloigné de ceux des chlorhydrate et azotate d'ammoniaque; surtout si l'on envisageait l'ammoniaque, à l'état solide, pour rendre les comparaisons plus étroites.

UN NOUVEL APPAREIL POUR LA LIQUÉFACTION DE L'HYDROGÈNE;

PAR M. K. OLSZEWSKI.

[Extrait du *Bulletin international de l'Académie des Sciences de Cracovie* (Séance du 4 mai 1903.)]

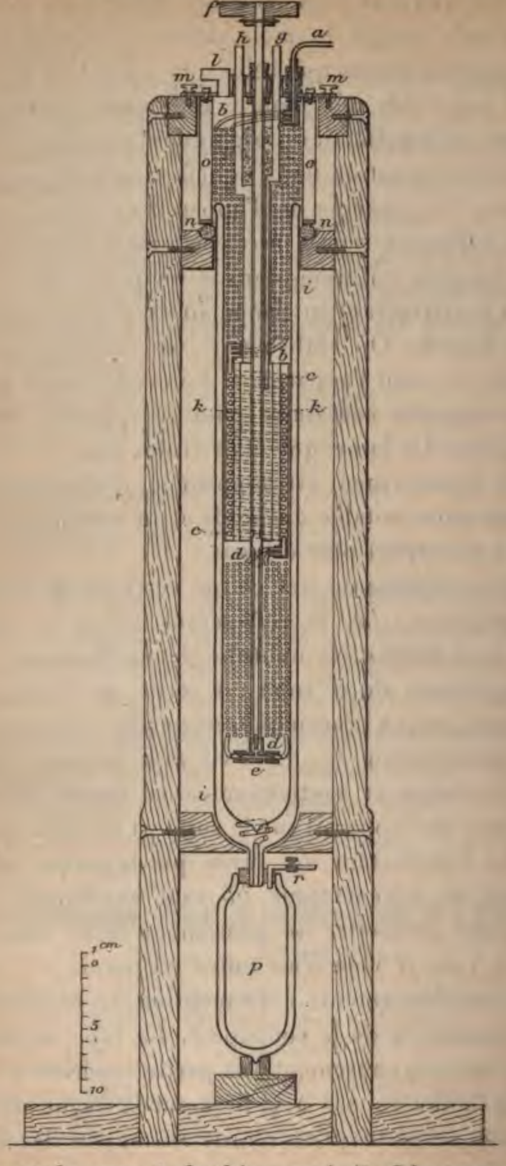
Dans mon Mémoire précédent (1), j'ai décrit deux appareils servant à la liquéfaction de l'air, ainsi qu'un

(1) *Bull. interm. de l'Acad. de Cracovie,* décembre 1902, p. 619.

appareil capable de liquéfier l'hydrogène. Depuis j'ai essayé un nouveau liquéfacteur d'hydrogène dont l'installation m'a occupé le mois dernier. Ce nouvel appareil fonctionne mieux que celui que j'ai décrit précédemment et son étude m'a montré qu'il était excellent aussi bien pour la liquéfaction de grandes quantités d'air que pour la démonstration de la liquéfaction des gaz pendant une leçon. Le principe de l'appareil est resté le même, mais la différence repose essentiellement sur les régénérateurs qui sont enfermés dans le récipient vide d'air qui contient le réfrigérant intermédiaire servant à l'admission de l'air liquide. On réalise ainsi un meilleur isolement thermique de tout l'appareil et l'on réduit aussi la quantité d'air liquéfié nécessaire pour le refroidir ainsi que l'hydrogène. La laine qui était utile pour le protéger contre le rayonnement est supprimée, d'où résulte aussi une diminution notable du poids et du volume de l'appareil qui a un aspect plus élégant.

La figure représente une coupe verticale de l'appareil. Le liquéfacteur *dd*, le réfrigérant *bd* et le régénérateur *bb* sont établis sur un tube de maillechort, l'extrémité supérieure de ce tube est sertie sur la plaque de laiton *mm*, grâce à l'écrou qui sert de plus à assurer l'étanchéité du pointeau *fe*. Les vis *mm* servent à fixer la plaque de laiton et soutiennent ainsi toutes les parties métalliques de l'appareil sur le support en bois qui l'entoure. Le liquéfacteur *dd*, ainsi que la partie inférieure et étroite du régénérateur *bb* sont enveloppés de flanelle, pour permettre un glissement facile dans l'intérieur du vase *ii* vide d'air entre les parois. Ce vase est argenté intérieurement, à l'exception de la partie inférieure au-dessous de la soupape *e*. Le tube de laiton *oo* qui est vissé soigneusement à la partie supérieure du couvercle de laiton repose à sa base sur la bague de caoutchouc *nn*, de sorte qu'on réalise au moyen des vis *mm*

une cloison étanche entre la partie supérieure de l'appa-



reil *mn* et le vase à double paroi *ii*. L'espace compris

entre les tubes *oo* et la partie élargie du régénérateur *bb* est rempli de flanelle isolante. Le petit tube *g* sert à introduire l'air liquide dans le réfrigérant *bd*, l'air vaporisé se dégage à l'extérieur par le tube *h*. L'hydrogène provenant du compresseur et du purificateur à haute pression, rempli de bâtons de potasse, arrive dans le régénérateur *bb* par le tube *a* et ensuite par la spirale *cc* refroidie il parvient au liquéfacteur *dd* que termine une soupape *e*. Cette soupape, manœuvrée au moyen du volant *f*, sert à détendre l'hydrogène. Le gaz détendu retourne entre les enroulements du liquéfacteur *dd* et par les petits tubes *kk* situés dans le réfrigérant *bd*, il passe entre les enroulements du régénérateur *bb* et finalement se dégage à l'extérieur par le tube *l*, ou bien retourne au gazomètre et au compresseur.

Les dimensions des parties les plus importantes de l'appareil sont les suivantes : le liquéfacteur *dd* et le régénérateur *bb* se composent de trois tubes de cuivre enroulés parallèlement l'un à l'autre comme les fils des bobines secondaires des inducteurs. Le diamètre extérieur des tubes est de 2^{mm}, l'intérieur de $1^{mm},2$, la hauteur de la spirale *dd* a 140^{mm}, sa largeur 48^{mm} et la hauteur de la partie étroite de la spirale *bb* 120^{mm}, sa largeur 48^{mm}, la hauteur de la partie large de cette même spirale est de 50^{mm}, sa largeur 68^{mm}, la longueur du réfrigérant *bd* est de 140^{mm}, largeur 50^{mm}, diamètre extérieur du tube de cuivre *cc* $3^{mm},8$, intérieur $2^{mm},4$, lumière du tube *kk* 6^{mm}, du petit tube *l* 8^{mm}, longueur du tube de laiton *oo* 100^{mm} et sa largeur 90^{mm}. Le vase à double paroi *ii* a une profondeur de 500^{mm}, une lumière de 51^{mm}, un diamètre extérieur de 65^{mm}, la capacité du récipient *p* est de 200^{cm^3}. La hauteur totale de l'appareil jusqu'à la plaque de laiton *mm* est de 810^{mm}.

Pour construire l'appareil il faut utiliser, dans les régénérateurs, des tubes de cuivre qui présentent une faible dimension pour augmenter la surface refroidissante; un

plus grand nombre de tubes diminue le frottement (exagéré) des gaz.

L'appareil à des dimensions indiquées convient aussi bien pour la liquéfaction de l'hydrogène que pour la liquéfaction de l'air pendant une leçon. Si l'appareil devait servir à produire une plus grande quantité d'air liquide (3^l à 6^l par jour) il serait nécessaire d'augmenter d'environ 1/5 toutes les dimensions intérieures des tubes et du vase, et la longueur de quelques parties, de même la hauteur totale de l'appareil pourrait être réduite à environ 80^{mm}.

Pour liquéfier l'hydrogène on sait qu'il faut d'abord refroidir le régénérateur *dd* à la température de l'air liquide. Des diverses méthodes qui peuvent être employées la suivante est la meilleure : on verse par le tube *g* de l'air liquide dans le régénérateur *db* jusqu'à ce que l'air soit projeté goutte à goutte par le petit tube *h*. On relie ensuite le tube *a* avec une bombe de 13^l contenant de l'air sec et sans acide carbonique sous la pression de 100^{atm}. Un manomètre métallique est aussi en communication avec ce tube *a*. Il est placé du côté droit sur le support de bois de l'appareil. On détend ensuite l'air au moyen de la soupape *e*, l'air se refroidit ainsi dans le réfrigérant *bd* jusqu'à la température de l'air bouillant et en l'espace de 4 à 5 minutes le régénérateur *dd* atteint cette température. Quand il y a 20^{cm^3} à 30^{cm^3} d'air liquéfié à la partie inférieure du vase *ii*, on ferme la bombe à air comprimé et la pression dans l'appareil tombe rapidement à 1^{atm}.

On relie alors l'appareil par le tube *a* avec le compresseur respectivement avec le purificateur à haute pression de Hampson qui contient de l'hydrogène à 150^{atm} ou 200^{atm} et l'on introduit dans l'appareil l'hydrogène sous faible pression, ce qui se réalise au moyen de la soupape du purificateur. L'air liquide restant alors dans l'appareil *dd* sera balayé par ce courant d'hydrogène, celui qui

se trouve dans le vase *ii* sera enlevé en ouvrant le robinet *r* et sera reçu dans le vase *p* relié au col de dégagement du vase *ii* par un bouchon de caoutchouc. Il peut facilement être vidé et changé.

Un récipient en acier, contenant l'air à une pression de 100^{atm}, peut servir à plusieurs refroidissements de l'appareil. Cette méthode est encore avantageuse en principe, parce que l'air liquide n'est pas en contact avec la flanelle qui isole le régénérateur *dd* et peut par suite être plus facilement éliminé.

Après avoir remis le récipient *p* en place on fait encore passer l'hydrogène pendant quelques minutes sous petite pression pour enlever complètement l'air, on ferme ensuite la soupape de détente *e* et l'on met le compresseur en marche. Quand la pression atteint 200^{atm} on commence la détente en ouvrant prudemment la soupape *e*. Pour régulariser cette opération on consulte le manomètre métallique déjà mentionné, qui indiquera les hautes pressions. Un manomètre à glycérine, non figuré sur le dessin et qui se trouve sur le côté gauche du support de bois sert à contrôler la vitesse du courant du gaz après la détente. Il est relié au tube *l* par un branchement particulier. L'air qui souille l'hydrogène malgré les précautions prises commence à se solidifier à peu près au moment même de la détente; après 1 minute de détente l'hydrogène lui-même se liquéfie et se rassemble à la partie inférieure du vase *ii*. Par l'ouverture du robinet *r*, on fait passer l'hydrogène sur un tamis de lin (non figuré sur le dessin) dans le récipient argenté *p*. Après 8 à 10 minutes de détente le récipient de 200^{cm^3} est plein d'hydrogène liquide. La quantité d'air liquide nécessaire pour liquéfier ces 200^{cm^3} d'hydrogène, dans un appareil, est d'environ 1700^{g}, mais dans un appareil déjà froid, on peut liquéfier une quantité nouvelle d'hydrogène sans dépense très grande d'air liquide. L'hydrogène liquide se tient longtemps dans un vase argenté. La volatilisation

complète de 200^{cm^3} de ce liquide nécessite 5 heures, quoique l'hydrogène de cette portion ait servi de plus à mesurer la conductibilité électrique de 7 bobines de fils métalliques plongées dans le liquide. L'appareil décrit ci-dessus fonctionne très bien. Je n'ai jamais constaté d'obstruction durable de la soupape, quoique dans le cours de certains essais, par suite de fuite dans le compresseur, l'hydrogène fût fortement souillé d'air atmosphérique. Il y avait dans l'hydrogène à la fin de l'expérience 0,9 pour 100 d'oxygène. Le fonctionnement régulier de la soupape est atteint grâce à ce que le régénérateur *dd* possède un enroulement triple en parallèle, et que le filet de vis de la soupape se trouve dans un point du réfrigérant *bd* où l'air de l'hydrogène ne peut se solidifier, et par suite gêne les mouvements de la tige du pointeau. Pour éviter cependant l'obstruction des tubes minces du régénérateur on doit avant toute expérience sécher soigneusement l'appareil en le faisant traverser par un courant d'air sec.

Cracovie, laboratoire chimique de l'Université.

CONDENSATIONS PAR LE CHLORURE DE ZINC;

Par M. Marcel DESCUDÉ.

Le phénomène de la *condensation* correspond à la formation d'un corps nouveau, par la rencontre de deux autres, avec élimination d'un troisième composé tel que eau, HCl, AzH^3, etc., ou sans élimination aucune.

Ainsi, les *aldéhydes*, réagissant sur l'*hydroxylamine*, donnent naissance à de nouveaux composés désignés sous le nom d'*aldoxymes* (*voir* Mayer), avec élimination d'*eau;* et cette réaction s'effectue directement à l'aide de la chaleur seule. Mais, ordinairement, il est nécessaire de

faire intervenir certains corps, de nature fort différente, qui facilitent la réaction et parfois même la déterminent, alors qu'elle ne se produirait pas sans eux. Ces corps, qu'on désigne sous le nom d'*agents de condensation*, sont très nombreux. Ils n'agissent pas tous de la même façon et ne peuvent pas toujours se remplacer, comme cela résulte des expériences de Varenne (1). Parfois aussi le même agent peut se comporter de façon variable ; c'est ce qui a lieu notamment pour le *chlorure de zinc* dont j'ai fait constamment usage.

C'est O. Fischer qui a, le premier (2), mentionné l'emploi du chlorure de zinc dans les condensations, et depuis cet emploi s'est considérablement accru.

Employé comme adjuvant dans la préparation des éthers-sels, il absorbe l'eau au fur et à mesure de sa production et recule ainsi la limite d'éthérification.

Il favorise la déshydratation des amides, qui sont ainsi transformés en nitriles.

Grâce à lui les alcools réagissent aisément sur les aldéhydes, pour donner naissance aux acétals.

De la même façon, l'anhydride phtalique réagit sur les phénols, pour donner naissance au groupe des phtaléines ; ici encore il y a élimination d'eau.

Dans le même ordre d'idées, le chlorure de zinc provoque le départ d'eau entre la diméthylaniline et l'aldéhyde benzoïque, pour donner la leucobase du vert malachite ; entre l'aniline et le phénol pour donner la diphénylamine, et entre les phénols et l'ammoniac pour donner les amines primaires aromatiques.

Quelquefois, le chlorure de zinc provoque la condensation avec départ d'acide chlorhydrique. C'est le cas de la réaction du chlorure d'acétyle sur les hexoses, d'où résulte un dérivé pentacétylé avec élimination de $5HCl$,

---

(1) *Bull. Soc. Chim.*, t. XL, p. 266.
(2) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCVI, p. 86.

réaction qui met en évidence la présence de cinq fonctions alcooliques dans la molécule du sucre.

D'autre fois, il y a départ d'ammoniac. Je citerai, comme exemple, la synthèse des dérivés de l'indol, réalisée par M. E. Fischer (1), en provoquant, à l'aide du chlorure de zinc, une condensation intramoléculaire dans les phénylhydrazones des aldéhydes et des cétones, avec perte d'ammoniac.

Enfin il y a des cas où le chlorure de zinc agit par sa seule présence, catalytiquement, et provoque des combinaisons sans élimination d'aucune sorte. On trouvera plus loin de nombreux et frappants exemples de ce mode d'action, et l'on verra le chlorure de zinc se comporter, au point de vue de la violence de ses effets, comme le fait le chlorure d'aluminium, l'agent de condensation par excellence.

Dans ce Mémoire, j'étudie l'action des chlorures d'acides ou des anhydrides : 1° sur les *acétones;* 2° sur les *éthers-oxydes;* 3° sur les *aldéhydes* et notamment sur l'*aldéhyde formique*. Je termine par un Chapitre se rapportant aux *benzoates d'amines* que j'ai eu besoin de préparer; j'en ai fait une étude cryoscopique rapide dont les conclusions sont assez intéressantes.

I. — Action des chlorures d'acides sur les acétones.

Diméthylcétone et chlorure d'acétyle. — Si, après avoir fait dissoudre une certaine quantité de chlorure de zinc dans de l'acétone, on ajoute du chlorure d'acétyle, le mélange s'échauffe rapidement et une ébullition tumultueuse se produit en même temps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique et que le mélange prend une coloration rouge de plus en plus foncée. Au bout d'un quart d'heure environ, la réaction s'est calmée et si, après refroi-

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCXXXVI, p. 116.

dissement, on ajoute un excès d'eau, il se sépare un liquide très foncé qui vient surnager. Après décantation, on agite avec une solution de soude moyennement concentrée, jusqu'à décoloration presque complète; on décante à nouveau et l'on obtient alors un liquide jaune, un peu plus lourd que l'eau dans laquelle il est insoluble et qui, à la longue, le décompose en mettant de l'acide chlorhydrique en liberté. Il ne peut être desséché sur le chlorure de calcium, car ce corps le décompose, avec départ d'acide chlorhydrique, tandis que la masse brunit rapidement. On le dessèche alors sur de la potasse solide.

Si l'on cherche à le distiller, il se décompose en dégageant HCl. Cette décomposition a encore lieu dans le vide.

Lorsqu'on le traite par la potasse alcoolique, il se forme aussitôt un abondant dépôt de chlorure de potassium et, si l'on reprend par un excès d'eau, on obtient une huile qui vient surnager. Si on la distille, après l'avoir desséchée sur du chlorure de calcium, on obtient deux produits :

1° Un liquide incolore, à odeur de menthe, plus léger que l'eau dans laquelle il est insoluble, et bouillant à 128°-130° sous la pression de 745^{mm}.

Son poids moléculaire déterminé par la cryoscopie a été trouvé égal à 97.

Première expérience.

Poids de matière .... $0^g,522$ } P = 2,339
» de benzine .... $22^g,338$ }

$C = 1°,205$, d'où $M = 97$.

Seconde expérience.

Poids de matière .... $0^g,499$ } P = 2,046
» d'acide acétique .... $24^g,383$ }

$C = 0°,775$, d'où $M = 103$.

Avant d'aller plus loin, je tiens à faire remarquer que, malgré la faible quantité de dissolution sur laquelle j'ai opéré et opérerai toujours dans la suite, l'exactitude des résultats obtenus est largement suffisante. J'en donnerai la preuve à la fin de ce Travail, en même temps qu'une description rapide de l'appareil remarquablement simple dont j'ai fait usage ([1]).

Le liquide précédemment cryoscopé étant volatil sans décomposition, j'en ai pris la densité de vapeur par la méthode de Victor Meyer, dans la vapeur de benzoate d'amyle :

Poids de matière...............	$0^{g},118$
Volume observé.................	$26^{cm^3},2$
Température....................	13°
Pression barométrique..........	748^{mm}

d'où

$$D_{vap.} = 3,710$$

et

$$M = 28,75 \times 3,710 = 106.$$

Les deux méthodes conduisent donc à des résultats concordants.

Le liquide étudié n'est autre que l'oxyde de mésityle, qui a pour poids moléculaire 98 et qui a les mêmes propriétés.

2° Un liquide jaune passant vers 190°-200°, cristallisant dans un mélange réfrigérant. Après purification par cristallisations fractionnées, on l'a dissous dans l'éther anhydre et l'on a soumis la dissolution à une évaporation très lente, dans un endroit frais ; on a pu ainsi obtenir de très beaux cristaux prismatiques, jaunâtres, mesurant jusqu'à 2^{cm} de longueur. Ces cristaux fondent à 28°, en donnant un liquide plus léger que l'eau, insoluble dans ce véhicule,

---

([1]) P représentera toujours le poids de matière dissoute dans 100 de dissolvant ; C représente l'abaissement du point de congélation.

à odeur de géranium, et dont le poids moléculaire a été trouvé égal à 132, par la méthode cryoscopique :

Expérience.

Poids de matière...... $0^g,512$ } $P = 2,207$
Poids de benzine...... $23^g,199$ }

$C = 0^\circ,840$, d'où $M = 132$.

Ce corps est la *phorone* ($M = 138$).

Ces deux produits qui résultent, le premier, de l'enlèvement de 1^{mol} d'eau entre 2^{mol} d'acétone

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CO + CH^3-CO-CH^3 = H^2O + \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C=CH-CO-CH^3$$

le second, de l'enlèvement de 2^{mol} d'eau entre 3^{mol} d'acétone

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CO + CH^3-CO-CH^3 + CO\!\!<\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

$$= 2H^2O + \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C=CH-CO-CH=C\!\!<\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

ne se produisent pas sans l'intervention du chlorure d'acétyle. Ainsi, ayant chauffé au réfrigérant à reflux, *pendant neuf heures*, 116^g d'acétone dans laquelle j'avais fait dissoudre 100^g de chlorure de zinc, il ne se produisit aucun changement appréciable dans le liquide qui était resté entièrement soluble dans l'eau. Mais si l'on fait intervenir le chlorure d'acétyle, la déshydratation sera rendue possible, ce dernier composé réagissant sur l'eau formée, au fur et à mesure de sa production, en donnant naissance à de l'acide acétique que l'on retrouve dans le mélange, et à de l'acide chlorhydrique qui s'unit à l'oxyde de mésityle et à la phorone pour former des dérivés chlorés instables ultérieurement détruits par la potasse alcoolique.

D'autre part, le chlorure d'acétyle et l'acétone ne réa-

gissent pas, ou, du moins, ne réagissent qu'avec une extrême lenteur, si l'on n'ajoute pas au mélange du chlorure de zinc.

J'ai essayé d'isoler les produits chlorés qui prennent naissance dans cette réaction, et, dans ce but, j'ai opéré *à froid*, de la façon suivante :

A 120^{g} d'acétone (2^{mol}) j'ajoute 80^{g} de chlorure d'acétyle (1^{mol}) et je refroidis, dans un courant d'eau, le mélange qui est placé dans un ballon. Quand il est bien froid, j'y ajoute 50^{g} de chlorure de zinc pur et sec, finement pulvérisé, et j'agite en maintenant le tout dans l'eau; puis je bouche le ballon. Dans ces conditions, et en agitant de temps en temps, le chlorure de zinc ne tarde pas à se dissoudre, tandis que la masse se colore en rouge de plus en plus foncé. Il n'y a aucun dégagement gazeux, et, au bout de quarante-huit heures environ, on peut considérer la réaction comme terminée, tout le chlorure d'acétyle ayant été détruit.

En traitant alors le mélange par un excès d'eau très froide, il se sépare une huile d'odeur suave qu'on lave à l'eau, puis avec une solution étendue de carbonate de soude, et qu'on dessèche sur des fragments de potasse caustique. On en obtient environ 80^{g}.

Ce produit étant distillé sous 18^{mm} de pression, il passe, vers 50°, un liquide incolore, d'odeur pénétrante très agréable, *neutre au tournesol*, et renfermant 17 pour 100 de chlore environ :

	Poids de matière.	Poids de chlorure d'argent.	Cl pour 100.
I	$0^{g},352$	$0^{g},244$	17,18
II	$0^{g},418$	$0^{g},287$	17,04

Abandonné à lui-même, ce produit dégage de l'acide chlorhydrique et se colore rapidement. Mais si, *sans interruption*, on le soumet à une nouvelle distillation dans le vide, on ne trouve plus, dans le produit distillé, que 8 pour 100 environ de chlore. Enfin, après une troisième

distillation, on obtient de l'oxyde de mésityle presque pur.

Si l'on admet que la première distillation a éliminé à peu près autant d'acide chlorhydrique que la seconde, on voit que le composé chloré correspondant à l'oxyde de mésityle contiendrait environ 25 pour 100 de chlore. Or, le composé résultant de l'union de 1^{mol} d'oxyde de mésityle avec 1^{mol} d'acide chlorhydrique en contiendrait 26 pour 100. Il est donc probable que la réaction s'effectue comme l'indique la formule suivante :

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CO + CH^3-CO-CH^3 + CH^3-COCl$$

$$= CH^3-COOH + \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CCl-CH^2-CO-CH^3.$$

De même, pour la phorone

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CO + CH^3-CO-CH^3 + \begin{matrix}\diagup CH^3\\CO\\\diagdown CH^3\end{matrix} + 2(CH^3-COCl)$$

$$= 2(CH^3-COOH) + \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CCl-CH^2-CO-CH^2-\begin{matrix}\diagup CH^3\\CCl\\\diagdown CH^3.\end{matrix}$$

L'élimination d'acide correspondant au chlorure d'acide employé est bien manifeste lorsqu'on substitue le *chlorure de benzoyle* au chlorure d'acétyle. Dans ce cas, en effet, et en opérant comme il vient d'être dit, on ne tarde pas à voir se déposer des cristaux blancs, et, au bout de quelques heures, le mélange est complètement solidifié. En essorant ce produit à la trompe, on isole l'acide benzoïque qu'il est facile de purifier et de peser. Quant au liquide rouge foncé qui a filtré, il contient, comme précédemment, des composés chlorés correspondant à l'oxyde de mésityle et à la phorone.

Si cette réaction ne conduit pas à des résultats satisfaisants au sujet des produits chlorés, elle permet toutefois de préparer commodément et rapidement l'oxyde de mésityle et la phorone, dont la préparation actuelle exige

plusieurs semaines ([1]). On opère alors de la façon suivante : Après avoir réalisé la réaction à froid et décanté la couche surnageante, après le traitement par l'eau, on l'*entraîne par la vapeur d'eau*. Les produits chlorés sont, par ce traitement, en grande partie décomposés, en même temps que le liquide est presque entièrement décoloré. On le décante et on le maintient pendant quelques minutes, au voisinage de l'ébullition, avec un excès de potasse alcoolique. On reprend par l'eau et, après plusieurs lavages, on recueille un produit huileux, jaunâtre, complètement exempt de chlore et constitué par un mélange d'oxyde de mésityle et de phorone qu'on sépare aisément par la distillation.

Enfin, il est possible, en variant les proportions des corps en présence, d'augmenter la quantité de phorone obtenue, ce qui diminue d'autant le rendement en oxyde de mésityle; mais ce point demanderait à être étudié de plus près.

Afin de généraliser la méthode, j'ai fait réagir, sur le chlorure d'acétyle, deux autres acétones : la méthyléthylcétone et la méthylpropylcétone, toujours en présence de chlorure de zinc, et les résultats ont été semblables à ceux que j'avais obtenus avec l'acétone ordinaire. Ici je ne me suis pas attaché à isoler les produits chlorés instables qui prennent naissance dans la réaction, et j'ai fait subir au produit brut un traitement ayant pour but de les détruire afin d'arriver tout de suite aux homologues de l'oxyde de mésityle et de la phorone.

Méthyléthylcétone et chlorure d'acétyle. — J'ai fait réagir 100^g *de cétone* sur 100^g (un excès) de chlorure d'acétyle, auxquels j'ai ajouté, en refroidissant, 40^g de chlorure de zinc finement pulvérisé. Le tout a été maintenu, pendant 48 heures, dans un courant d'eau froide. Au

---

([1]) Kasanjeff, *Journ. phys. chim. russe*, t. VII, p. 173; Claisen, *Ann. Chem.*, t. IV, p. 180.

début, le mélange est coloré en jaune, mais il devient vite rouge et, à la fin de l'opération, il est extrêmement foncé. Si l'on ne refroidit pas, la réaction est presque instantanée et très vive; il se produit un vif dégagement d'acide chlorhydrique, tout comme avec l'acétone ordinaire.

Le produit de la réaction est ensuite versé dans l'eau; on sépare la couche surnageante qu'on entraîne par la vapeur d'eau. Après une nouvelle décantation et un traitement à la potasse alcoolique, on reverse dans l'eau, on lave jusqu'à ce que les eaux de lavage soient neutres, et l'on recueille le liquide surnageant qu'on dessèche sur le chlorure de calcium et qu'on rectifie.

On obtient, presque exclusivement, un liquide passant de 160° à 170° (35g), et il reste 2g ou 3g seulement d'un liquide coloré en jaune, bouillant vers 250°.

Le premier de ces composés, d'odeur agréable de menthe poivrée analogue, mais moins forte, à celle de l'oxyde de mésityle, est, comme ce dernier, plus léger que l'eau et insoluble dans ce véhicule. Sa densité à 15° a été trouvée égale à 0,870. C'est le premier homologue ($C^8H^{14}O$) de l'oxyde de mésityle ($C^6H^{10}O$), homologue qui a été découvert par M. Pawlow [1] parmi les produits secondaires de l'action du zinc-méthyle sur le chlorure de propionyle, après addition d'eau; nous reviendrons plus loin sur cette action. Ce composé bout, en effet, d'après ce chimiste, à 167°-168° (j'ai trouvé 166°) et a pour densité $D_{18^\circ} = 0,862$ et $D_{0^\circ} = 0,877$.

Le second produit est l'homologue ($C^{11}H^{18}O$) de la phorone ($C^9H^{14}O$), homologue déjà obtenu par MM. Schramm [2] et Lawrenovitch [3]. Les auteurs donnent comme point d'ébullition : 248°-253°.

Méthylpropylcétone et chlorure d'acétyle. — J'ai

---

(1) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. CLXXXVIII, p. 138.
(2) *Berichte*, t. XVI, p. 1582.
(3) *Berichte*, t. VIII, p. 767.

opéré, avec ce composé, *exactement* de la même façon que dans les deux cas précédents, et les choses se sont passées absolument de même. Après un traitement, en tous points semblable, j'ai obtenu un nouvel homologue ($C^{10}H^{18}O$) de l'oxyde de mésityle, qui passe à la distillation entre 196° et 200°.

Analyse. — Trouvé : H, 12,08 et 11,92; C, 77,24 et 76,98. Théorie : H, 11,68; C, 77,92.

C'est un liquide d'une odeur agréable, mais moins forte que celle de ses deux homologues inférieurs; plus léger que l'eau dans laquelle il est insoluble.

M. Pawlow (1) a préparé un isomère de ce composé en faisant agir le zinc-méthyle sur le chlorure d'*isobutyryle*. Ce composé bout à 189°-191°. Si l'on admet pour le composé que j'ai obtenu, et qui correspond au chlorure de butyryle normal, la formule développée

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3-CH^2-CH^2 \end{matrix}\!\!>C=CH-CO-CH^2-CH^2-CH^3 \quad (196^\circ\text{-}200^\circ)$$

la formule du composé de M. Pawlow sera

$$\begin{matrix} CH^3 \\ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH \end{matrix}\!\!>C=CH-CO-CH\!\!<\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \quad (189^\circ\text{-}191^\circ).$$

Ce dernier produit s'obtiendrait sans peine, à l'aide de notre méthode, en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur la *méthylisopropylcétone*, en présence du chlorure de zinc.

Quant au second homologue ($C^{13}H^{22}O$), également inconnu, je n'en ai pas eu à ma disposition une quantité suffisante pour le purifier; il bout un peu au-dessus de 300° et n'est que faiblement odorant; il est, comme les précédents, insoluble dans l'eau et plus léger qu'elle.

En résumé, les méthylcétones, et vraisemblablement les cétones en général, réagissent sur le chlorure d'acétyle

(1) *Ann. d. Chim. u. Pharm.*, t. CLXXXVIII, p. 139.

avec une grande énergie, lorsqu'on opère en présence d'une certaine quantité de chlorure de zinc. La réaction, très rapide à chaud, lente à froid, donne naissance à des produits chlorés instables, qui, traités par la potasse alcoolique, sont transformés en cétones éthyléniques de formules générales

$C^nH^{2n-2}O$: (n pair $\geqslant 6$) homologues de l'oxyde de mésityle,

$C^nH^{2n-4}O$: (n impair $\geqslant 9$) homologues de la phorone.

Cette réaction, qui constitue le véritable mode de préparation de ces sortes de composés, est intéressante à un autre point de vue; car elle explique pourquoi M. Pawlow retrouve ces corps, comme produits secondaires, dans l'action du zinc-méthyle sur les chlorures d'acides.

Ceux-ci, en effet, réagissent d'une façon tout à fait générale, comme l'a indiqué M. Freund, sur les composés organo-métalliques du zinc, en donnant naissance à une cétone plus carbonée, en même temps qu'il y a *formation de chlorure de zinc*

$$2(R-CO\,Cl) + Zn(CH^3)^2 = Zn\,Cl^2 + 2(R-CO-CH^3).$$

On se trouve donc, à un certain moment, dans les conditions où je me suis moi-même placé; et les résultats de M. Pawlow ne font que confirmer les miens. On comprend d'ailleurs que, dans ce dernier cas, le rendement soit trop faible pour trouver là un véritable mode de préparation, préparation qui aurait en outre l'inconvénient d'exiger l'emploi de composés d'un maniement toujours délicat, à cause de leur facile inflammabilité.

II. — Action des chlorures d'acides sur les éthers-oxydes.

Oxyde d'éthyle et chlorure d'acétyle. — Lorsqu'on chauffe ensemble du chlorure d'acétyle et de l'oxyde

d'éthyle, molécule à molécule, au réfrigérant à reflux, pendant plusieurs heures, on n'observe pas trace de réaction. Il en est de même si l'on prend tout autre éther-oxyde, soit simple, soit mixte. Mais, si l'on vient à ajouter une certaine quantité de chlorure de zinc anhydre, immédiatement il y a dégagement de chaleur et une vive réaction se manifeste.

J'ai étudié tout d'abord la réaction avec l'éther ordinaire ($C^2H^5 - O - C^2H^5$).

L'appareil que j'emploie se compose d'un ballon relié à un réfrigérant à reflux; ce dernier est lui-même relié à un serpentin entouré d'un mélange réfrigérant de glace et de sel et dont l'extrémité plonge dans un petit matras entouré également de glace et de sel.

Après avoir introduit dans le ballon (au préalable bien desséché) 55^g de *chlorure d'acétyle pur* et 60^g *d'éther anhydre*, j'ajoute 30^g de *chlorure de zinc* fondu et pulvérisé. Aussitôt une vive effervescence se produit, que je dois calmer en plongeant le ballon dans l'eau froide, afin que le liquide ne soit pas entraîné en masse dans le réfrigérant. On règle la température du ballon de façon que le liquide reflue goutte à goutte, en chauffant légèrement au besoin, et on laisse marcher l'opération tant qu'il se condense du liquide dans le matras refroidi. L'opération dure environ 4 heures. Au bout de ce temps, on démonte l'appareil.

Dans le matras, il s'est condensé un liquide qui n'est autre que du chlorure d'éthyle souillé d'un peu d'éther et de chlorure d'acétyle entraînés. Après lavage à l'eau très légèrement alcaline et rectification sur une longue colonne de perles de verre, on recueille environ 30^g de *chlorure d'éthyle*.

Quant au produit restant dans le ballon, on le traite par un peu d'eau qui dissout le chlorure de zinc. On décante la couche surnageante, que l'on sèche et que l'on

distille. On recueille ainsi, vers 72°, 55g environ d'*acétate d'éthyle*.

La réaction s'est donc effectuée suivant la formule remarquablement simple

$$CH^3 - COCl + C^2H^5 - O - C^2H^5 = CH^3 - COOC^2H^5 + C^2H^5Cl$$

et les rendements sont presque théoriques.

Il était intéressant de voir ce qui se passerait si l'on opérait avec un éther mixte. C'est ce que j'ai fait.

J'ai pris de l'*oxyde de méthyle-amyle* que j'ai préparé moi-même, par l'action de l'iodure de méthyle sur l'amylate de sodium, et dont je ne me suis servi qu'après m'être assuré de sa pureté par l'analyse.

J'ai pris 25g de cet éther et j'y ai ajouté 25g de chlorure d'acétyle pur (un léger excès), puis 10g de chlorure de zinc en poudre. J'ai chauffé au bain-marie vers 70°, dans un appareil identique au précédent. Il s'est produit un abondant dégagement gazeux, tandis qu'un peu de chlorure d'acétyle entraîné est venu se condenser dans le matras refroidi.

Le gaz ayant été recueilli sur l'eau s'y dissout peu à peu. Il possède une odeur agréable et brûle avec une flamme bordée de vert. C'est du *chlorure de méthyle*.

Lorsque le dégagement gazeux a cessé (au bout de 4 heures environ), on constate que le liquide du ballon s'est séparé en deux couches. La couche inférieure, très foncée et visqueuse, contient le chlorure de zinc. Si on la traite par l'eau, il s'en sépare un liquide bouillant vers 137°-138° (acétate d'amyle).

La couche supérieure est décantée, lavée à l'eau alcaline, séchée et fractionnée, on recueille :

1° Un liquide passant entre 98° et 102°, brûlant avec une flamme bordée de vert, à odeur agréable, plus léger que l'eau dans laquelle il est insoluble. C'est du *chlorure d'amyle,* ainsi que le montre l'analyse :

Trouvé : H, 10,48 et 10,49; C, 55,92 et 56,02; Cl,

34,01 et 33,92. Calculé : H, 10,33 ; C, 56,33 ; Cl, 33,33.

2° Un liquide incolore, d'odeur agréable, plus léger que l'eau et insoluble dans ce véhicule. Il passe entre 136° et 138° ; c'est de l'*acétate d'amyle*.

Le chlorure de méthyle et l'acétate d'amyle ont pris naissance dans la réaction exprimée par la formule suivante :

$$CH^3 - COCl + C^5H^{11} - O - CH^3 = CH^3Cl + CH^3 - COOC^5H^{11}.$$

Mais il s'est produit en même temps du chlorure d'amyle et de l'*acétate de méthyle*, d'après la formule

$$CH^3 - COCl + C^5H^{11} - O - CH^3$$
$$= C^5H^{11}Cl + CH^3 - COO - CH^3.$$

Ce dernier produit, qui bout à 57°, passe en même temps qu'un peu de chlorure d'acétyle (point d'ébullition : 55°) ; de sorte que, en distillant le produit brut de la réaction, je n'ai pas pu l'isoler à l'état de pureté. Néanmoins, sa formation, qui est corrélative de celle du chlorure d'amyle, n'est pas douteuse.

J'ai opéré également avec l'oxyde d'amyle (iso), et j'ai obtenu des résultats analogues.

Enfin, le *chlorure de benzoyle*, substitué au chlorure d'acétyle, agit de même. Il se forme des *benzoates* dont la séparation d'avec les chlorures correspondants est ici plus aisée, à cause des différences très grandes entre les points d'ébullition.

On peut donc dire que, *d'une façon générale*, le chlorure de zinc provoque une double décomposition entre un chlorure d'acide, gras ou aromatique ($R - COCl$) et un éther-oxyde, simple ou mixte ($R' - O - R''$), en donnant naissance aux dérivés suivants :

$$R - COOR' \quad \text{et} \quad R''Cl,$$

d'une part ;

$$R - COOR'' \quad \text{et} \quad R'Cl,$$

d'autre part.

Dans les deux genres de réactions que nous venons d'examiner, il a été nécessaire de mettre en œuvre de notables quantités de chlorure de zinc, et le rôle de cet agent semble être de provoquer une déshydratation, soit de l'acétone, soit de l'éther-oxyde, déshydratation rendue possible par la présence du chlorure d'acide, composé avide d'eau et décomposé par elle au fur et à mesure de son élimination. De cette décomposition résulteraient deux nouveaux produits qui, à cet état naissant, se recombineraient aux produits de la déshydratation du composé d'où l'on est parti.

Quoi qu'il en soit, ce rôle du chlorure de zinc va devenir bien plus obscur encore dans les réactions qui vont suivre, réactions qui n'exigent pour se produire que des quantités insignifiantes de chlorure.

III. — Action des chlorures d'acides et des anhydrides sur les aldéhydes.

On sait, depuis Maxwell Simpon [1], que le chlorure d'acétyle, chauffé en tube scellé avec l'*aldéhyde éthylique,* s'y combine, molécule à molécule, pour donner du *chloroacétate d'éthylidène*

$$\begin{matrix} CH^3 - COO \\ Cl \end{matrix}\!\!>\! CH - CH^3.$$

M. Franchimont [2] a étudié l'action du chlorure d'acétyle sur la paraldéhyde et a obtenu le corps précédent.

Cette combinaison s'effectue avec une énergie et une rapidité surprenantes, si l'on opère en présence d'une *trace* de chlorure de zinc anhydre. Si l'on met, en effet, un tout petit fragment de chlorure de zinc dans un mélange, molécule à molécule, de paraldéhyde et de chlorure d'acétyle, on constate, au bout de quelques secondes, un vif dégagement de chaleur au point où se trouve le chlorure de zinc

---

[1] *Comptes rendus,* t. XLVII, p. 874.

[2] *Recueil des Trav. chim. des Pays-Bas,* t. I.

et, presque aussitôt, une ébullition tumultueuse se produit. Lorsqu'elle est calmée, on filtre et l'on distille. Presque tout passe entre 100° et 125°. Après quelques rectifications, la plus grande partie de ce liquide passe à 119°-121°, sous 740mm de pression.

Le produit ainsi obtenu possède les propriétés de la combinaison citée plus haut. Quant aux résidus, ils fournissent une petite quantité de *diacétate d'éthylidène*

$$(CH^3COO)^2CH - CH^3,$$

obtenu également par M. Franchimont.

En substituant le *chlorure de benzoyle* au chlorure d'acétyle, la réaction est tout aussi vive; mais la masse brunit rapidement et se décompose en dégageant de l'acide chlorhydrique en abondance, même au-dessous de 100°.

De même, avec l'*aldéhyde benzoïque* et les chlorures d'acétyle et de benzoyle, les réactions, quoique très énergiques, manquent de netteté; aussi ne m'y suis-je pas arrêté.

L'*aldéhyde formique,* au contraire, se comporte, *dans tous les cas*, de la même façon. Sous l'influence du chlorure de zinc, elle se combine, molécule à molécule, soit avec les chlorures d'acides, soit avec les anhydrides de la série grasse et de la série aromatique, et cela presque instantanément, sans provoquer de dégagement gazeux ni de coloration pouvant compliquer l'étude du phénomène. C'est pourquoi je me suis attaché à étudier, d'une façon toute spéciale, ces diverses réactions et les nombreux composés qui en résultent.

SÉRIE GRASSE.

Chlorure d'acétyle et aldéhyde formique. — Dans toutes les réactions qui vont suivre, j'ai fait usage de la formaldéhyde polymérisée, ou *polyoxyméthylène,* d'un maniement très commode, tandis que l'aldéhyde gazeuse, à cause de sa très grande tendance à se polymériser, est

moins maniable. De même que pour l'aldéhyde éthylique, le chlorure de zinc provoque, avec la plus grande facilité, et de la même façon, la combinaison de l'aldéhyde formique avec le chlorure d'acétyle :

$$(a) \qquad CH^3-COCl + CH^2O = CH^3-CO\,O-CH^2Cl.$$

A côté de cette réaction principale, il se produit toujours, quoi qu'on fasse, des réactions secondaires sur lesquelles je reviendrai tout à l'heure.

M. Louis Henry a montré récemment (1) que le chlorure d'acétyle réagit sur le polyoxyméthylène, comme l'indique la formule (*a*). Pour effectuer la réaction, il chauffe, en matras scellé, pendant plusieurs heures, au bain-marie, le mélange des deux corps en quantités équimoléculaires.

A peu près à la même époque, j'ai été amené à répéter l'expérience de M. L. Henry, que j'ignorais d'ailleurs complètement, avec cette différence que j'ai opéré en présence de chlorure de zinc et, dans ces conditions, la réaction est presque instantanée.

Si à une molécule de *certains échantillons* de polyoxyméthylène on ajoute une molécule de chlorure d'acétyle, puis une pincée de chlorure de zinc (2) fondu pulvérisé, aussitôt une réaction d'une extrême violence se manifeste, tandis que le polyoxyméthylène disparaît en quelques instants. On obtient un liquide incolore, parfaitement limpide, qui ne contient plus trace de chlorure d'acétyle, si l'on a eu soin de mettre un *léger excès* de polyoxyméthylène, et qui peut renfermer jusqu'à 80 pour 100 de chloroacétate. Il renferme, en outre, de l'éther méthylique bichloré ($CH^2Cl-O-CH^2Cl$) et du diacétate de méthylène, ainsi que je le montrerai bientôt. Ces deux pro-

---

(1) *Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 1900, p. 48.

(2) Il convient, dans toutes ces réactions, d'employer du chlorure de zinc très pur, ou tout au moins absolument exempt d'oxychlorure.

duits secondaires prennent naissance dans les réactions suivantes :

$$2(CH^3-COO-CH^2Cl)=(CH^3-CO)^2O+O(CH^2Cl)^2$$
(Éb. : 105°).
$$(CH^3-CO)^2O+CH^2O=(CH^3-COO)^2CH^2.$$

Ceci explique : 1° pourquoi le chloroacétate ainsi obtenu, et qui bout vers 115°, renferme toujours trop de chlore, et ne peut être obtenu absolument pur qu'au détriment du rendement qui devient faible; 2° pourquoi on peut faire entrer en combinaison jusqu'à 2^{mol} de CH^2O pour 1^{mol} de chlorure d'acétyle, augmentant ainsi de plus en plus la proportion de diacétate de méthylène et celle d'oxyde de méthyle bichloré sans, toutefois, que cette proportion atteigne jamais celle de chloroacétate.

Il résulte de là que si l'on a en vue la préparation du chloroacétate, on ne devra mettre qu'un *léger excès* de polyoxyméthylène. De plus, au lieu de distiller tout de suite à la pression ordinaire, ce qui provoque une altération assez notable du produit par la petite quantité de chlorure de zinc qu'il renferme, on distillera d'abord dans le vide.

Dans ces conditions, il suffira de chauffer au bain d'eau et, à cette température, le chlorure de zinc ne nuit pas sensiblement. De plus, on élimine ainsi l'acide chlorhydrique dissous et l'excès de chlorure d'acétyle, s'il y en avait. Le ballon réfrigérant étant refroidi par un mélange de glace et de sel, on recueille, en moyenne, les $\frac{85}{100}$ du liquide soumis à la distillation. Après un contact de quelques heures avec CO^3K^2, qui détruit l'acide acétique qu'il peut renfermer, on distille sous la pression ordinaire sans observer de décomposition sensible.

Propriétés du chloroacétate de méthylène. — Le chloroacétate de méthylène, découvert par M. Louis Henry, en 1873 (voir *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, t. XX, p. 448), en faisant réagir, *à froid*,

le chlore sur l'acétate de méthyle, a été étudié très sommairement par ce savant qui en a donné les propriétés suivantes, réalisées, dit-il, à titre d'essais, et que je reproduis textuellement comme il les indique :

« Le chloroacétate bout à 115°, sous 757^{mm}. Sa densité à 14°,2 est égale à 1,1953.

» L'*acide sulfurique concentré* donne lieu à un dégagement abondant d'acide chlorhydrique, en même temps que le liquide devient épais et visqueux ; il renferme vraisemblablement un *acide sulfo-méthylénique* :

$$CH^2\langle{}^{SO^4H}_{OH} \quad \text{ou} \quad CH^2\langle{}^{SO^4H}_{SO^4H}.$$

» L'*ammoniaque aqueuse* ou *alcoolique* et l'*aniline* réagissent en donnant, en même temps que du chlorhydrate d'ammoniaque ou d'aniline, des bases méthyléniques ammoniacales.

» L'acétate de potassium, en solution alcoolique, donne aisément le diacétate de méthylène.

» Avec le *sulfocyanure potassique*, dans les mêmes conditions, il fait rapidement la double décomposition en donnant du *sulfocyano-acétate de méthylène*, liquide incolore d'une odeur piquante. »

Je n'ai pas repris l'action de l'acide sulfurique sur le chloroacétate, mais elle a été étudiée en détail avec le dibenzoate de méthylène ; et, conformément aux prévisions du savant chimiste belge, il se forme, comme nous le verrons, un sulfate acide de méthylène de formule

$$CH^2\langle{}^{SO^4H}_{SO^4H}.$$

L'ammoniaque agit de deux façons distinctes :

1° En tant que gaz ammoniac

$$CH^3-COO-CH^2Cl+2AzH^3=CH^3-COAzH^2+HCl+CH^2O$$

l'aldéhyde formique et l'acide chlorhydrique se combinent

ensuite, séparément, à l'ammoniac pour donner du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'hexaméthylène-amine;

2° En tant que *base*, l'ammoniaque saponifie le chloroacétate de méthylène en donnant de l'acétate d'ammoniaque, du chlorhydrate d'ammoniaque et encore de l'hexaméthylène-amine.

La potasse alcoolique agit de même et plus facilement; mais, dans ce cas, l'aldéhyde se dégage à l'état gazeux.

L'eau elle-même, sous certaines conditions, provoque cette saponification, si bien que M. Michaël prépare l'aldéhyde formique par l'action de l'eau à 100° sur le chloroacétate de méthylène (1).

On voit donc que, par l'intermédiaire du chloroacétate de méthylène, on opère la dépolymérisation de l'aldéhyde formique.

Action des alcools. — Les alcools réagissent aisément, à chaud, sur le chloroacétate de méthylène; et, dans la réaction complexe qui se produit, prennent naissance les *formals* correspondants, ainsi que l'*éther acétique* de l'alcool employé. Avec les alcools *méthylique* et *éthylique*, la séparation de ces deux sortes de composés est difficile. Avec les alcools homologues supérieurs, elle est au contraire très facile; voici le détail d'une opération effectuée avec l'alcool propylique.

Alcool propylique. — On a mélangé 200g d'alcool propylique et 120g de chloroacétate de méthylène que l'on a introduits dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. On a chauffé au bain-marie et, dès 80°, une ébullition tumultueuse s'est produite; en même temps il s'est dégagé d'abondantes fumées d'acide chlorhydrique. On a porté *peu à peu* le bain-marie à l'ébullition et l'on a laissé marcher l'opération tant qu'il s'est dégagé de l'acide chlorhydrique, ce qui a exigé environ quatre heures. On a ensuite versé le tout dans l'eau et agité pour dissoudre

(1) *Americ. chem. Soc.*, t. II, p. 221.

l'excès d'alcool. Le chloroacétate d'où l'on est parti était *plus lourd* que l'eau, tandis que le produit de la réaction vient surnager. On décante et l'on sèche sur du carbonate de potasse qui détruit, en même temps, l'acidité de la liqueur.

On obtient ainsi 270^g de liquide neutre, d'odeur suave, plus léger que l'eau dans laquelle il est très peu soluble, et qui est constitué par un mélange de *dipropylformal* et d'*acétate de propyle*. La séparation de ces deux produits est d'ailleurs très facile; trois rectifications y suffisent.

Si l'on opérait sur des alcools homologues encore plus carbonés, la netteté de la réaction irait encore en s'accentuant; de sorte qu'il y a là un procédé commode et rapide pour préparer, avec de bons rendements, les termes élevés de la série

$$\begin{matrix} R - O \\ R - O \end{matrix} \Big> CH^2$$

en même temps que prennent naissance les éthers-sels correspondants : $CH^3 - COOR$.

Je n'ai pas étudié l'action sur les autres alcools de la série grasse, car les formals correspondants ont tous été préparés par MM. Trillat et Cambier (¹) à l'aide de leur méthode au perchlorure de fer. Mais il n'en est pas de même dans la série aromatique.

J'ai donc fait réagir l'*alcool benzylique* sur le chloroacétate de méthylène et j'ai pu obtenir très facilement le *dibenzylformal* :

$$\begin{matrix} C^6H^5 - CH^2 - O \\ C^6H^5 - CH^2 - O \end{matrix} \Big> CH^2.$$

Le mélange de 1^{mol} de chloroacétate et de 2^{mol} d'alcool benzylique ayant été abandonné, pendant douze heures environ, en flacon bouché, il s'était formé, au bout de ce temps, deux couches, dont la plus lourde était peu abondante; et, si l'on débouche le flacon, il s'en dégage de

(¹) *Bull. Soc. chim.* (3), t. XI, p. 749.

l'acide chlorhydrique. On chauffe alors au réfrigérant à reflux, au bain-marie bouillant, pour chasser l'acide chlorhydrique, et, lorsque le dégagement gazeux a cessé, *on distille dans le vide.* On chauffe au bain d'huile, à 150°, et l'on recueille ainsi un mélange d'alcool benzylique et d'acétate de benzyle qu'il est impossible de séparer par distillation, ces deux corps ayant sensiblement le même point d'ébullition. Lorsque la distillation a cessé, on change de récipient et l'on chauffe plus fort. La distillation ne reprend que lorsque la température du bain d'huile a atteint 210°. Le thermomètre intérieur monte alors brusquement à 188°; la distillation devient très active et s'effectue en entier entre 188° et 190°, sous la pression de 13^{mm}.

Le produit obtenu est un liquide incolore, un peu huileux, d'odeur agréable de fruits, et ne renferme pas de chlore.

Analyse. — Trouvé : H, 6,93 et 7,03; C, 77,04 et 76,93. Théorie : H, 7,01; C, 78,94.

Le poids moléculaire, déterminé par la cryoscopie, a été trouvé égal à 217, au lieu de 228 qu'exigerait la théorie :

Expérience :

Poids de matière.........	$1^{g},145$	$P = 4,647$
Poids d'acide acétique....	$24^{g},636$	

$C = 0°,835$, d'où $M = 217$.

Ce dibenzylformal est insoluble dans l'eau et plus lourd qu'elle. Sa densité à 23° est égale à 1,046. Comme pour les termes élevés des formals de la série grasse, son point d'ébullition (vers 280° sous la pression ordinaire, avec une légère décomposition) est de beaucoup supérieur à celui de l'acétate correspondant (206°), et sa densité légèrement inférieure. Comme eux aussi, il est décomposé par les acides minéraux en donnant lieu à un dégagement d'aldéhyde formique.

ANHYDRIDE ACÉTIQUE ET ALDÉHYDE FORMIQUE.

L'*anhydride acétique* est sans action appréciable sur le méthanal polymérisé, dans les conditions ordinaires. Mais si l'on chauffe, vers 130°, en présence d'*une petite quantité de chlorure de zinc pulvérisé,* un mélange, molécule à molécule, d'anhydride acétique pur et de polyoxyméthylène, on constate, en quelques instants, la disparition complète de ce dernier, ainsi que du chlorure de zinc. Après distillation dans le vide, on retrouve un poids de liquide égal à la somme des poids d'anhydride et de polyoxyméthylène d'où l'on était parti. Il s'est formé *principalement* du *diacétate de méthylène* qui a pris naissance d'après la réaction suivante :

$$(b) \qquad \begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\!\!>\!O + CH^2O = \begin{matrix} CH^3-COO \\ CH^3-COO \end{matrix}\!\!>\!CH^2.$$

Détail d'une opération. — A 1 molécule-gramme (120^g) d'anhydride acétique *pur*, on ajoute 1 molécule-gramme (30^g) de polyoxyméthylène *pur* et *sec,* puis une pincée de chlorure de zinc en poudre, et l'on porte lentement le mélange vers 130°, un peu au-dessous du point d'ébullition (137°) de l'anhydride. Dès que cette température est atteinte, le polyoxyméthylène disparaît en quelques instants, et il en est de même du chlorure de zinc. Il n'y a eu aucun dégagement gazeux, et l'on obtient un liquide limpide légèrement coloré en brun.

On distille ce produit *dans le vide,* en chauffant au bain-marie, avec précautions, et *progressivement* jusqu'à 90°, température qu'il ne faut pas dépasser. On refroidit énergiquement le ballon réfrigérant avec un mélange de glace et de sel. Dans ces conditions, on recueille environ 100^g de produit que l'on rectifie à la pression ordinaire. Nous nous occuperons plus loin du résidu.

Dans la première distillation, le thermomètre monte brusquement à 137° et se maintient un moment vers cette température; ce qui distille alors est de l'anhydride acétique. Le thermomètre monte ensuite lentement, mais sans arrêt, jusqu'à 170°-172° (température d'ébullition du diacétate de méthylène); la plus grande partie passant entre 160° et 172°. Après trois rectifications, on obtient environ 50g d'un produit bouillant à 169°-170° et ayant la composition du diacétate de méthylène.

Analyse. — Trouvé : H, 6,04 et 6,10; C, 44,91 et 45,28. Calculé : H, 6,06; C, 45,45.

Le rendement, bien que satisfaisant, semblait devoir être à peu près intégral, d'après la façon dont s'est effectuée la combinaison; et, s'il n'en est pas ainsi, cela tient à la complexité de la réaction. A côté du diacétate de méthylène, en effet, il se produit un autre composé que nous avons déjà rencontré et qui résulte de l'addition d'une molécule de méthanal (CH^2O) à une molécule de diacétate de méthylène :

$$\begin{matrix} CH^3-CO-O \\ CH^3-CO-O \end{matrix}\!\!>CH^2 + CH^2O = \begin{matrix} CH^3-COO-CH^2 \\ | \\ O \\ | \\ CH^3-COO-CH^2. \end{matrix}$$

Si, après avoir recueilli tout ce qui passe lors de la distillation dans le vide (bain-marie = 90°), on change de récipient et l'on chauffe au bain d'huile vers 130°, on recueille environ 20g de liquide passant entre 100° et 105° sous la pression de 12mm, le thermomètre inférieur ne dépassant pas cette température bien que le bain d'huile ait été chauffé, à la fin, au-dessus de 180°.

Le liquide ainsi obtenu étant rectifié, sous la pression ordinaire, bout à 205°-207° (pression : 742mm). On en obtient environ 15g.

Analyse. — Trouvé : H, 6,17 et 6,19; C, 44,08, et 44,10. Théorie : H, 6,17; C, 44,44.

Cryoscopie.

Poids de matière........ $0^g,715$
Poids d'acide acétique.... $30^g,103$ } $P = 2,375$,

$C = 0°,560$, d'où $M = 165$.

(Théorie : 162).

La formule développée est vraisemblablement la suivante :

$$
\begin{array}{l}
CH^3 - COO - CH^2 \\
\qquad\qquad\qquad\;\; | \\
\qquad\qquad\qquad\;\; O \\
\qquad\qquad\qquad\;\; | \\
CH^3 - COO - CH^2
\end{array}
$$

Cela résulte d'abord du mode de formation de ce composé et aussi de sa façon de se comporter dans les réactions. Nous verrons, en effet, qu'il agit, en tous points, comme le diacétate, et que la seule différence qu'on observe est l'apparition d'une plus grande quantité d'aldéhyde formique. En outre, l'expérience montre qu'il faut exactement 2^{mol} de potasse pour saponifier 1^{mol} de ce composé. Cette saponification s'effectue très rapidement, en solution aqueuse, et avec un notable dégagement de chaleur. J'ai opéré de la façon suivante :

Dans 55^{cm^3} d'eau j'ai versé $3^g,755$ du composé, puis 50^{cm^3} de potasse *normale,* et agité, en refroidissant, jusqu'à disparition du liquide soumis à l'expérience. En ce moment, il y a un excès d'alcali que je dose par l'acide oxalique normal. La saturation a exigé $3^{cm^3},2$ de liqueur acide. J'ai employé, comme indicateur, la phtaléine du phénol et j'ai contrôlé que la coloration rose persistait le lendemain, preuve que la saponification avait été complète. Cette saponification avait donc nécessité $50 - 3,2 = 46^{cm^3},8$ de potasse normale, alors que la théorie en exigeait 46,35.

Propriétés. — Ce nouveau composé, que j'ai appelé le *diacétate d'oxyde de méthylène,* est assez soluble dans l'eau à laquelle il ne communique de réaction acide

qu'après plusieurs jours, par suite d'un commencement de saponification.

Sa densité, à 20°, est égale à 1,166.

Ses propriétés chimiques sont exactement les mêmes que celles du diacétate de méthylène, à cette différence près que la quantité d'aldéhyde formique libérée dans le premier cas est le double de celle qui est libérée, dans les mêmes conditions, dans le second.

Parmi les diverses réactions à effectuer sur ce composé, il en était une qui s'imposait et que j'ai examinée: c'est l'action saponifiante des alcalis. On pouvait espérer, en effet, qu'il y aurait formation du glycol

$$CH^2OH - O - CH^2OH,$$

mais il n'en a rien été; quel que soit le mode opératoire employé, il se produit lorsqu'on distille (même dans le vide) un dégagement abondant d'aldéhyde :

$$CH^2OH - O - CH^2OH = H^2O + 2CH^2O.$$

Revenons donc au diacétate de méthylène et, tout d'abord, tâchons de comprendre le mécanisme complexe de la réaction dans laquelle il a pris naissance. On a, en premier lieu,

$$\left.\begin{matrix}CH^3 - CO\\CH^3 - CO\end{matrix}\right\rangle O + CH^2O = \left.\begin{matrix}CH^3 - COO\\CH^3 - COO\end{matrix}\right\rangle CH^2,$$

et, à première vue, il semble que le diacétate d'oxyde de méthylène ait dû prendre naissance par une réaction semblable :

$$\left.\begin{matrix}CH^3 - COO\\CH^3 - COO\end{matrix}\right\rangle CH^2 + CH^2O = \begin{matrix}CH^3 - COO - CH^2\\ | \\ O \\ | \\ CH^3 - COO - CH^2,\end{matrix}$$

mais il n'en est rien, et voici pourquoi :

1° Si l'on essaye de combiner directement le polyoxyméthylène au diacétate de méthylène, on n'y parvient pas

(même en présence du chlorure de zinc). Il y a bien une dissolution sensible, mais par refroidissement le méthanal polymérisé se dépose à nouveau : il n'y a pas eu combinaison. Signalons, à ce propos, la difficulté qu'il y a à rompre la molécule de *diacétate*, alors que celle du *chloroacétate* est beaucoup moins stable, et, dans les mêmes conditions, peut s'unir à une nouvelle molécule CH^2O.

2° Si ce mode de formation était le vrai, on ne pourrait guère expliquer la présence constante et en proportions très notables d'*anhydride acétique* dans le mélange; et cela *quelle que soit la quantité de polyoxyméthylène employée.*

On est donc amené à penser que le diacétate d'oxyde se forme aux dépens du diacétate de méthylène, avec formation d'anhydride. La formule suivante explique d'ailleurs très clairement ce mode d'action :

$$2\,\begin{matrix} CH^3-COO \\ CH^3-COO \end{matrix}\!\!>CH^2 = \begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\!\!>O + \begin{matrix} CH^3-COO-CH^2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad O \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH^3-COO-CH^2. \end{matrix}$$

De sorte que, en fin de compte, il s'établit un *équilibre* entre les trois composés en présence.

Comme *conclusion pratique,* on voit que, dans la préparation du diacétate de méthylène, par ce procédé, il n'y aura aucun intérêt à mettre un trop grand excès de polyoxyméthylène, cet excès étant toujours éliminé à la fin des distillations dont il ne fait que gêner la bonne marche, ainsi que je l'ai fait observer dans le cas du chloroacétate de méthylène.

Propriétés du diacétate de méthylène. — Les propriétés du diacétate de méthylène ont été peu étudiées.

Jusqu'à ce que M. Louis Henry eût fait connaître un procédé commode de préparation du chloroacétate de méthylène, la préparation du diacétate était, en effet,

sinon difficile, tout au moins coûteuse. Elle consistait à faire réagir l'iodure de méthylène sur l'acétate d'argent, réaction générale due à Boutlerow [1] :

$$CH^2I^2 + 2(CH^3 - COOAg) = AgI^2 + (CH^3 - COO)^2CH^2.$$

M. L. Henry a montré ensuite qu'en faisant réagir l'acétate de potassium sur le chloroacétate de méthylène, il se forme aussi du diacétate

$$\begin{matrix} Cl \\ CH^3 - COO \end{matrix}\!\!>CH^2 + CH^3 - COOK = KCl + \begin{matrix} CH^3 - COO \\ CH^3 - COO \end{matrix}\!\!>CH^2,$$

de sorte que la préparation de ce composé est aujourd'hui des plus simples et peu coûteuse, soit qu'on passe par l'intermédiaire du chloroacétate dont on a vu la préparation particulièrement rapide, soit qu'on opère directement avec l'anhydride acétique.

J'ai donc pu étudier ce corps d'un peu plus près et je vais en signaler les principales propriétés.

Le diacétate de méthylène est un liquide incolore, mobile, plus lourd que l'eau $D_{\frac{20}{20}} = 1,132$. Il est sans odeur sensible tout d'abord, mais piquant fortement après quelques instants, à la façon de l'aldéhyde formique; d'un goût aromatique et brûlant. L'eau le dissout un peu; l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions, et un excès d'eau ne le précipite plus de sa solution alcoolique.

Une propriété intéressante, sur laquelle nous reviendrons, est l'action qu'exerce, sur ce composé, l'oxyde de plomb. Chauffé en tube scellé, avec de l'oxyde de plomb, il donne de l'acétate de plomb et du polyoxyméthylène [2]

$$\begin{matrix} CH^3 - COO \\ CH^3 - COO \end{matrix}\!\!>CH^2 + PbO = \begin{matrix} CH^3 - COO \\ CH^3 - COO \end{matrix}\!\!>Pb + CH^2O.$$

---

(1) *Ann. der Ch. u. Pharm.*, t. CXI, p. 242.

(2) Boutlerow, *Ann. der Ch. u. Pharm.*, t. CXI, p. 246.

De même, chauffé avec l'eau, en tube scellé pendant 20 heures, il se décompose en acide acétique et en polyoxyméthylène

$$\begin{matrix} CH^3-COO \\ CH^3-COO \end{matrix}\Big> CH^2 + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big> O = 2(CH^3-COOH) + CH^2O$$

et le mécanisme est exactement le même dans ces deux réactions.

Il en est donc de cette classe de composés

$$\left(\begin{matrix} R-COO \\ R-COO \end{matrix}\Big> CH^2\right)$$

comme des *formals;* ils sont une source commode d'aldéhyde formique, utilisable dans certains cas. De plus, les réactions effectuées sur ces corps, et qui paraissent tout d'abord très complexes, s'expliquent-elles aisément par le fait de la mise en liberté de CH^2O qui, à cet état naissant, réagit à son tour avec une grande énergie.

Baeyer [1] a signalé une curieuse propriété du diacétate de méthylène; c'est l'action qu'exercent sur lui les carbures aromatiques, *en présence d'acide sulfurique concentré*. On obtient

$$(1)\quad \begin{matrix} CH^3-COO \\ CH^3-COO \end{matrix}\Big> CH^2 + 2XH = CH^2X^2 + 2(CH^3-COOH).$$

Cette formule n'exprime que le résultat observé et l'auteur n'explique pas le rôle de l'acide sulfurique. Ce rôle est maintenant très clair, d'après ce que nous savons déjà de l'action *de l'acide sulfurique* concentré sur les composés

$$(R-COOCH^2Cl) \quad \text{et} \quad (R-COO)^2CH^2.$$

Cette action, que nous étudierons en détail à propos du dibenzoate de méthylène, donne lieu à un sulfate acide de méthylène $CH^2(SO^4H)^2$, et il y a élimination de l'acide

(1) *Berichte*, 1872, p. 1095.

organique. Avec le diacétate on aura

$$\begin{matrix}CH^3-COO\\CH^3-COO\end{matrix}\!\!>\!CH^2+2SO^4H^2=2(CH^3-COOH)+CH^2\!<\!\!\begin{matrix}HSO^4\\HSO^4\end{matrix};$$

cet acide sulfométhylénique réagit sur le carbure de la façon suivante :

$$CH^2\!<\!\!\begin{matrix}HSO^4\\HSO^4\end{matrix}+2XH=CH^2X^2+2SO^4H^2,$$

et la résultante de ces deux actions est bien exprimée par la formule (1).

Action de l'ammoniac. — Ayant dissous 50^g de diacétate dans 100^g d'alcool absolu, on sature de gaz ammoniac sec (en refroidissant) et l'on abandonne le tout au frais, après avoir bouché. Au bout de quelques minutes, il commence à se déposer des cristaux incolores transparents, qui grossissent rapidement et se présentent sous la forme de beaux rhomboèdres, très brillants. Soumis à l'action de la chaleur, à l'air libre, ils se volatilisent sans fondre. Ce corps a la composition de l'hexaméthylènetétramine et jouit des mêmes propriétés. Quant à la solution, elle renferme de l'acétamide et de l'acétate d'ammonium

$$(CH^3-COO)^2CH^2+2AzH^3=2(CH^3-COAzH^2)+H^2O+CH^2O,$$

et, en présence de l'eau ainsi formée, l'ammoniac saponifie une partie du diacétate, tandis que, en se combinant à l'aldéhyde, elle donne naissance à l'hexaméthylène-tétramine.

Action de l'aniline. — J'ai opéré à froid, en présence d'éther anhydre. Le mélange se colore rapidement en jaune et, au bout de 2 jours, on voit se former un produit grenu qui se dépose sur les parois du ballon dans lequel on opère. On abandonne encore pendant 2 jours, puis on décante le liquide. Après avoir constaté qu'il ne se dépose plus de produit solide, on laisse l'éther s'évaporer et

bientôt la masse se prend en bouillie. On agite le tout avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, pour dissoudre l'excès d'aniline, et l'on filtre. Le résidu est lavé à l'eau froide, séché, et repris par du toluène chaud. Par refroidissement, il se dépose des cristaux lamellaires, à peu près incolores et qu'on purifie par cristallisation de l'*eau bouillante*. On obtient ainsi, par refroidissement, un produit incolore, sous forme de belles lames, fondant à 112°. C'est la *phénylacétamide* ou acétanilide

$$CH^3-CO-Az\begin{cases}H\\C^6H^5\end{cases}$$

composé connu en pharmacie sous le nom d'*antifébrine*.

Quant au produit jaune qui s'est séparé pendant la réaction, il est insoluble dans la plupart des dissolvants. L'acide acétique le dissout en se colorant en rouge-sang. L'eau pure ne le dissout pas du tout, mais l'eau additionnée d'une très petite quantité d'acide sulfurique le dissout bien; l'ammoniaque le précipite à nouveau de cette dissolution, sous forme d'un précipité cailleboté, incolore, mais qui, séché, jaunit légèrement à l'air. Après l'avoir finement pulvérisé et maintenu dans le vide, sur l'acide sulfurique, pendant 2 jours, je l'ai soumis à l'analyse. Les nombres trouvés correspondent à la formule de la *phénylméthylène-imine* C^7H^7Az :

Analyse. — Trouvé : H, 6,82 et 6,72; C, 78,97 et 79,20; Az, 14,12 et 13,80. Théorie : H, 6,66; C, 80,00; Az, 13,33.

Ce composé n'est pourtant pas identique à l'anhydroformaldéhyde-aniline $(C^6H^5-Az=CH^2)^3$ obtenue, pour la première fois, par Tollens [1] dans l'action de l'aldéhyde formique sur l'aniline. Ce dernier est, en effet, soluble dans les dissolvants organiques, d'où il cristallise. Il a cependant la même origine et se comporte comme un

(1) *Berichte*, t. XVII, p. 653; t. XVIII, p. 3300.

produit de polymérisation plus avancée obtenu par MM. Von Miller et Plöechl [1], dans cette même réaction de l'aniline sur l'aldéhyde formique, mais en se plaçant dans certaines conditions.

Il fond mal à une température élevée et se réduit en une masse gommeuse qui se décompose en charbonnant si l'on chauffe davantage. Ce caractère, joint à celui de l'insolubilité, permet de conclure à une polymérisation avancée du produit :

$$n\,CH^2O + n(C^6H^5 - AzH^2) = n\,H^2O + (CH^2 = Az - C^6H^5)^n.$$

HOMOLOGUES DU CHLOROACÉTATE ET DU DIACÉTATE DE MÉTHYLÈNE.

Ces divers homologues se préparent *exactement* comme le chloroacétate et le diacétate. Dans le cas des dérivés chlorés, la réaction a lieu à froid, en quelques instants; pour les dérivés non chlorés, il est nécessaire de chauffer vers 130° pour amorcer la réaction qui se poursuit ensuite et est complète en quelques secondes. On observe les mêmes particularités que précédemment et les produits obtenus jouissent de propriétés semblables.

Voici les homologues que j'ai préparés :

Chloropropionate de méthylène. — Bout à 128°-130° sous la pression ordinaire; $D_{\frac{20}{20}} = 1,140$.

Analyse. — Trouvé : Cl, 29,48 et 29,27. Théorie : Cl, 28,97.

Dipropionate de méthylène. — Bout à 190°-192°; $D_{\frac{20}{20}} = 1,053$.

Analyse. — Trouvé : H, 7,63 et 7,70; C, 51,80 et 51,95. Théorie : H, 7,50; C, 52,50.

Chlorobutyrate (*iso*). — Bout à 130°-140°; $D_{\frac{20}{20}} = 1,080$.

Analyse. — Trouvé : Cl, 26,32 et 26,29. Théorie : Cl, 26,00.

---

(1) *Berichte*, t. XXV, p. 2020.

Dibutyrate (*iso*). — Bout à 197°-199°; $D_{\frac{20}{20}} = 0,998$.

Analyse. — Trouvé : H, 8,54 et 8,60; C, 56,38 et 56,62. Théorie : H, 8,51; C, 57,44.

Chlorobutyrate (*normal*). — Bout à 150° sous 745mm; $D_{\frac{20}{20}} = 1,094$.

Analyse. — Trouvé : Cl, 26,25 et 26,34. Théorie : Cl, 26,00.

Dibutyrate (*normal*). — Bout à 215°-216°; $D_{\frac{20}{20}} = 1,017$.

Analyse. — Trouvé : H, 8,64 et 8,66; C, 56,68 et 56,41. Théorie : H, 8,51; C, 57,44.

Chlorovalérate (*iso*). — Bout à 170°-172°; $D_{\frac{20}{20}} = 0,996$.

Analyse. — Trouvé : Cl, 23,69 et 23,73. Théorie : Cl, 23,58.

Divalérate (*iso*). — Bout à 228°-230°; $D_{\frac{20}{20}} = 0,974$.

Analyse. — Trouvé : H, 9,47 et 9,42; C, 60,14 et 60,32. Théorie : H, 9,25; C, 61,11.

Remarque. — Il va sans dire que, étant donnés les nombreux produits secondaires qui prennent naissance dans ces réactions, les rendements ne sont pas très élevés.

Je n'étudierai pas ici l'action des chlorures d'acides bibasiques sur le polyoxyméthylène, réservant cette étude pour plus tard, lorsque nous aurons examiné comment se comportent les chlorures d'acides aromatiques.

SÉRIE AROMATIQUE.

Les chlorures d'acides et les anhydrides aromatiques se comportent vis-à-vis du polyoxyméthylène, *en présence du chlorure de zinc*, comme le font les composés correspondants de la série grasse. Mais, dans le cas qui va nous occuper maintenant, l'influence du chlorure de zinc est encore plus nette et sa présence *absolument indispensable* pour provoquer les réactions.

Un autre fait important caractérise la manière de se comporter des chlorures d'acides aromatiques; c'est que,

contrairement à ce qui a lieu pour le chlorure d'acétyle, il est indifférent d'opérer sur tel ou tel échantillon, aussi ai-je toujours employé un produit *pur* et *sec* que j'ai obtenu en polymérisant à l'aide de l'acide sulfurique une solution de formol à 40 pour 100.

J'étudierai tout d'abord l'action du chlorure de benzoyle sur le polyoxyméthylène, ainsi que celle de l'anhydride. Puis j'examinerai ce qui se passe avec les autres chlorures d'acides aromatiques et avec les chlorures d'acides bibasiques; après quoi il me sera possible d'expliquer le mécanisme de la réaction. Enfin, je reviendrai sur quelques propriétés du chlorobenzoate et du dibenzoate de méthylène.

Chlorure de benzoyle et polyoxyméthylène. — Si l'on chauffe un mélange équimoléculaire de *chlorure de benzoyle* et de polyoxyméthylène, il ne se produit pas de réaction; mais lorsqu'on ajoute une pincée de chlorure de zinc fondu pulvérisé et qu'on chauffe doucement au bain-marie, on voit le polyoxyméthylène disparaître peu à peu, sans qu'on observe de dégagement gazeux sensible. Lorsqu'on opère avec des produits purs, on obtient ainsi un liquide parfaitement limpide et incolore, au fond duquel se trouve le chlorure de zinc. Si l'on filtre pour s'en débarrasser et qu'on cherche à distiller, il passe d'abord, vers 100°, une petite quantité d'un liquide fumant énergiquement; mais il ne tarde pas à se déposer du polyoxyméthylène en abondance dans le réfrigérant, ce qui empêche toute distillation. De plus, le contenu du ballon distillatoire se fonce rapidement, accusant ainsi une décomposition rapide. J'ai donc repris l'expérience et j'ai effectué la distillation sous une pression *aussi réduite que possible.*

On chauffe au bain d'huile, et lorsque la température atteint 120° environ, on voit le niveau du mercure du manomètre baisser, en même temps que quelques gouttes de liquide incolore viennent s'y condenser. (Nous ver-

rons plus loin que c'est de l'éther méthylique bichloré $CH^2Cl - O - CH^2Cl$.) Mais bientôt la colonne mercurielle cesse d'osciller; le niveau remonte et se fixe bientôt à 12mm. A ce moment, le thermomètre intérieur est au voisinage de 120° où il se maintient tant que dure la distillation, bien que, vers la fin, on ait chauffé à 180°.

Étant parti de 140g de chlorure de benzoyle et de 30g de polyoxyméthylène, on recueille à la distillation 120g de liquide; et, après deux ou trois rectifications dans le vide, on obtient un liquide passant d'une manière fixe à 116° sous 10mm de pression.

C'est le *chlorobenzoate de méthylène*

$$\begin{matrix} C^6H^5 - COO \\ Cl \end{matrix} \Big> CH^2.$$

Analyse. — Trouvé : H, 4,21 et 4,46; C, 55,39 et 55,54; Cl, 21,23 et 21,01. Théorie : H, 4,10; C, 56,30; Cl, 20,82.

Cryoscopie.

Poids de matière.......	1g,331	P = 4,647.
Poids d'acide acétique..	28g,653	

C = 1° d'où M = 181

(Théorie : 170,5).

Le chlorobenzoate de méthylène est un liquide incolore, mobile, sans odeur sensible, plus lourd que l'eau dans laquelle il est insoluble, et qui est sans action sur lui dans les conditions ordinaires. Il est très dilatable et très réfringent.

Sa densité, à 20°, est égale à 1,236.

Nous reviendrons plus loin sur quelques-unes de ses propriétés lorsque nous aurons examiné le mode d'action des différents chlorures d'acides.

Revenons à la distillation dans le vide et voyons ce que renferme le *résidu* de cette opération. Ce résidu se prend, par le refroidissement, en une masse de cristaux que l'on dissout dans l'alcool bouillant. On filtre et aussitôt le pro-

duit se dépose, car il est très peu soluble dans l'alcool froid. Après refroidissement complet, on filtre et l'on reprend par l'alcool bouillant. On provoque une cristallisation troublée et l'on essore à la trompe. Après une seconde opération semblable, si c'est nécessaire, on a un produit incolore, très pur, et que l'on obtient avec la plus grande facilité en gros cristaux parfaitement limpides et bien définis, si l'on abandonne à l'évaporation lente une solution de ce corps dans l'éther anhydre.

L'analyse et la cryoscopie conduisent à la formule suivante : $C^{15}H^{12}O^4$.

Trouvé : H, 4,68 et 4,74; C, 69,92 et 70,09. Théorie : H, 4,68; C, 70,31.

Cryoscopie.

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Poids de matière.......} & 0^g,539 \\ \text{Poids d'acide acétique..} & 25^g,285\end{array}\right\} P = 2,133.$$

$$C = 0^o,325 \quad \text{d'où} \quad M = 252$$

(Théorie : 256).

C'est le *dibenzoate de méthylène* $(C^6H^5-COO)^2CH^2$, que j'ai encore obtenu en réalisant les deux réactions suivantes :

$$\begin{array}{l}C^6H^5-CO \\ C^6H^5-CO\end{array}\!\!\!>O + CH^2O = \begin{array}{l}C^6H^5-COO \\ C^6H^5-COO\end{array}\!\!\!>CH^2,$$

qui n'a lieu qu'en présence de chlorure de zinc; et

$$CH^2I^2 + 2(C^6H^5-COOAg) = (C^6H^5-COO)^2CH^2 + Ag^2I^2.$$

Dans les deux cas, il suffit de reprendre par un peu d'alcool bouillant et de filtrer. Par refroidissement, il se dépose des cristaux identiques aux précédents.

Homologues du chlorobenzoate et du dibenzoate de méthylène. — Je ne m'étendrai pas sur le détail des opérations qui m'ont conduit à l'obtention de ces homologues. On opère comme précédemment en ayant toujours grand soin d'effectuer les distillations sous une pression aussi

réduite que possible. J'ai ainsi préparé les produits suivants :

Chlorotoluate (o) de méthylène. — C'est un liquide plus lourd que l'eau, incolore, sans odeur sensible et qui bout à 125°-126°, sous 15mm de pression.

Analyse. — Trouvé : H, 4,92 et 4,95; C, 58,22 et 57,94; Cl, 19,42 et 19,36. Théorie : H, 4,87; C, 58,53; Cl, 19,24.

Ditoluate (o) de méthylène. — Fines aiguilles incolores fondant à 61°-62°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les divers dissolvants organiques. Comme le dibenzoate, il est extrêmement soluble dans l'alcool chaud et très peu à froid, la différence étant cependant moins sensible.

Analyse. — Trouvé : H, 5,80 et 5,72; C, 71,08 et 71,34. — Théorie : H, 5,63; C, 71,83.

Chlorotoluate (m). — Liquide incolore, insoluble dans l'eau au fond de laquelle il tombe. Bout à 130°-132° sous 20mm de pression.

Dosage du chlore. — Trouvé : 19,48 et 19,56. Théorie : 19,24.

Ditoluate (m). — Fines aiguilles fondant à 55°-56°. Bout à 242°-244° sous 15mm. Insoluble dans l'eau; soluble dans les divers dissolvants organiques. Très peu soluble dans l'alcool froid, et très soluble à chaud.

Analyse. — Trouvé : H, 5,66 et 5,64; C, 70,98 et 71,21. Théorie : H, 5,63 et 71,83.

Chlorotoluate (p). — Liquide incolore, plus lourd que l'eau et insoluble dans ce véhicule. Bout à 136°-136° sous 20mm de pression.

Dosage du chlore. — Trouvé : 19,49 et 19,54. Théorie : 19,24.

Ditoluate (p). — Petits cristaux durs, fondant à 104°. Insoluble dans l'eau et plus lourd qu'elle. Il se dissout dans les divers dissolvants organiques, et est beaucoup plus

soluble dans l'alcool chaud que dans l'alcool froid qui en dissout très peu.

Analyse. — Trouvé : H, 5,70 et 5,74; C, 71,42 et 11,48. Théorie : H, 5,63; C, 71,83.

Chlorophénylacétate. — C'est un liquide incolore, mobile, plus lourd que l'eau dans laquelle il est insoluble. Il se dissout bien dans les divers dissolvants organiques.

Dosage du chlore. — Trouvé : 19,31 et 19,50. Théorie : 19,24.

Diphénylacétate. — Liquide visqueux, incolore, insoluble dans l'eau; ne se solidifie pas à —20°. Il bout à 245°-247° sous 15^{mm} de pression.

Analyse. — Trouvé : H, 5,68 et 5,64; C, 71,41 et 71,29. Théorie : H, 5,63; C, 71,83.

Remarque. — Tous ces homologues du chlorobenzoate et du dibenzoate de méthylène possèdent des propriétés analogues. Ce qui les caractérise, au point de vue physique, c'est leur différence considérable de solubilité dans l'alcool à chaud ou à froid, caractère précieux qui nous a servi à les purifier et qui permet de les identifier sans peine. Comme caractère chimique je n'en citerai qu'un, très sensible, qui permet de mettre en évidence, dans ces sortes de composés, l'existence du groupement méthylénique CH^2. C'est la réaction de l'acide sulfurique concentré : si, à quelques centigrammes de l'un quelconque d'entre eux, on ajoute cinq ou six gouttes d'acide sulfurique, il y a dissolution (apparente), et si, à ce moment, on fait tomber dans ce mélange une goutte d'eau, il se produit un vif dégagement d'aldéhyde formique reconnaissable à son odeur piquante si caractéristique. Il s'est fait un sulfate acide de méthylène $(SO^4H)^2CH^2$, ultérieurement décomposé par l'eau

$$(SO^4H)^2CH^2 + H^2O = CH^2O + (SO^4H^2)^2.$$

Chlorures d'acides bibasiques et polyoxyméthylène.

Chlorure de o-phtalyle. — Si, à un mélange de 1^{mol} de chlorure de *o*-phtalyle et de 2^{mol} de méthanal polymérisé, on ajoute une pincée de chlorure de zinc, une vive réaction se produit et le polyoxyméthylène disparaît en quelques instants. La solution s'est considérablement échauffée et, par refroidissement, il se forme une bouillie de cristaux qu'on essore à la trompe et qu'il est aisé d'identifier avec l'*anhydride phtalique.*

Le liquide séparé des cristaux précédents ayant été soumis à la distillation dans le vide, on constate un abondant dépôt de polyoxyméthylène en même temps qu'il passe un liquide fumant abondamment à l'air, bouillant vers 105° et ayant la composition et les propriétés de l'oxyde de méthyle bichloré ($CH^2Cl - O - CH^2Cl$) découvert par Regnault ([1]).

Dosage du chlore. — Trouvé : 60,88 et 61,20. Théorie : 61,73.

On n'obtient ni de chlorophtalate, ni de phtalate de méthylène. Ces deux sortes de composés, s'ils se sont formés, ont dû se décomposer aussitôt de la façon suivante :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COO - CH^2Cl\\ COO - CH^2Cl\end{matrix}\right. = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right\rangle O + O\left\langle\begin{matrix}CH^2Cl\\ CH^2Cl\end{matrix}\right.$$

et

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COO\\ COO\end{matrix}\right\rangle CH^2 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right\rangle O + CH^2O.$$

De sorte que, finalement, tout le chlorure de phtalyle passe à l'état d'anhydride.

Les choses se passent exactement de la même façon avec le *chlorure de succinyle.* D'autre part, ni l'anhydride phtalique, ni l'anhydride succinique, ne se combinent à $(CH^2O)^n$, même en présence du chlorure de zinc. Enfin, on n'obtient pas davantage de succinate ou de phtalate de méthylène, en faisant réagir l'iodure de méthylène sur les sels d'argent correspondants. On obtient bien de l'iodure

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXI, 1839, p. 396.

d'argent, mais on ne retrouve que les produits de décomposition (CH^2O et anhydride) des composés cherchés. Ce dernier fait est à rapprocher de la réaction de l'iodure de méthylène sur l'*oxalate d'argent*, réaction dans laquelle [ainsi que l'a montré Boutlerow (1)] il y a formation de polyoxyméthylène, d'iodure d'argent, d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone. Il n'est donc pas surprenant que nous n'ayons pas pu obtenir, avec les chlorures d'acides bibasiques, de dérivés analogues au chlorobenzoate et au dibenzoate de méthylène. Néanmoins cette étude va nous aider à éclaircir certains points.

En *résumé*, on peut dire que, *dans tous les cas*, il y a combinaison de chlorure d'acide, *quel qu'il soit*, gras ou aromatique, monobasique ou bibasique, avec le méthanal polymérisé; mais, tandis que ces produits d'addition sont stables le plus souvent, parfois, au contraire, ils n'ont qu'une existence éphémère, comme dans le cas des chlorures bibasiques; et ce qu'on obtient alors, comme produit final, est l'anhydride correspondant à l'acide d'où l'on est parti. Dans les autres cas, on obtient toujours, à côté des produits chlorés de formule générale, $R - COOCH^2Cl$, d'autres composés cristallisés de formule $(R - COO)^2CH^2$ et qui peuvent également s'obtenir par union directe de l'anhydride d'acide correspondant, ou méthanal polymérisé, sous l'Influence d'une faible quantité de chlorure de zinc.

Mécanisme de la réaction. — Pour expliquer la formation constante du composé $(R - COO)^2CH^2$ à côté du produit principal $R - COOCH^2Cl$, j'avais d'abord supposé que la présence d'une petite quantité d'eau donnait lieu, en agissant sur le chlorure d'acide, à une quantité équivalente d'acide libre, lequel réagissait à son tour sur le composé $R - COO - CH^2Cl$, de la façon suivante :

$$(1)\quad R - COO - CH^2Cl + R - COOH = HCl + (R - COO)^2CH^2.$$

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXX, p. 295.

En réalité, si le polyoxyméthylène n'est pas *parfaitement sec*, il se produit une certaine quantité d'acide libre, ce qui est facile à constater ; en particulier, cela arrivera toujours avec l'oxyde de méthylène commercial, qui renferme toujours de l'eau.

Mais le fait suivant montre nettement que la formation du dérivé $(R - COO)^2 CH^2$ *n'est pas corrélative de celle de l'acide* et qu'on doit rechercher ailleurs son origine.

J'ai fait réagir sur du chlorure de benzoyle *pur* un léger excès de polyoxyméthylène *pur* et *sec* que j'ai moi-même préparé, comme je l'ai déjà indiqué. La réaction a été effectuée *vers* 70°, sans perte, et le produit filtré a été abandonné en flacon bouché jusqu'au lendemain, dans un endroit frais. Au bout de ce temps, *il s'était formé de très beaux cristaux incolores et transparents de dibenzoate de méthylène.*

Or, si l'on cherche à effectuer directement la réaction (1), on constate qu'*au-dessous de* 150° *elle ne se produit pas du tout* et qu'elle ne se réalise que très lentement au-dessus de cette température. Il faut donc en conclure que *l'eau n'intervient pas* dans la réaction en question.

J'ai déjà indiqué plus haut que, dans cette même réaction, on obtient une petite quantité d'un liquide distillant vers 100°. En opérant sur des quantités un peu grandes, et distillant *sous la pression ordinaire,* j'ai pu obtenir une quantité suffisante de ce produit pour le purifier et l'analyser. Il possède la même composition et les mêmes propriétés de l'oxyde de méthyle bichloré de Regnault, déjà rencontré.

Dès lors, les diverses phases de la réaction sont les suivantes :

(*a*) $C^6H^5 - COCl + CH^2O = C^6H^5 - COOCH^2Cl,$

(*b*) $2(C^6H^5 - COOCH^2Cl) = (C^6H^5 - CO)^2O + CH^2Cl - O - CH^2Cl,$

(*c*) $(C^6H^5 - CO)^2O + CH^2O = (C^6H^5 - COO)^2CH^2.$

J'ai montré que cette dernière réaction se produit aisément si l'on opère, ce qui est le cas, en présence du chlorure de zinc. Toutefois, dans le cas des chlorures d'acides bibasiques, les deux premières (*a*) et (*b*) se produisent seules, et le dérivé chloi é qui prend naissance est aussitôt détruit, tandis qu'il est stable dans les autres cas.

Composés mixtes homologues du dibenzoate de méthylène. — Lorsqu'on chauffe à une température convenable (toujours supérieure à 150°) un mélange équimoléculaire d'un dérivé R — COOCH²Cl avec un acide organique R′— COOH, ou mieux avec son sel de potassium ou d'argent, il se fait une double décomposition avec formation du composé :

$$\begin{matrix} R - COO \\ R' - COO \end{matrix}\Big> CH^2.$$

Il y a en même temps formation d'acide chlorhydrique ou d'un chlorure :

$$\begin{matrix} R - COO \\ Cl \end{matrix}\Big> CH^2 + R' - COOM = MCl + \begin{matrix} R - COO \\ R' - COO \end{matrix}\Big> CH^2.$$

J'ai pu, par ce procédé, préparer les dérivés suivants :

Benzotoluate (o) *de méthylène.* — Aiguilles blanches, soyeuses et très légères. Il fond à 53°. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans les divers dissolvants organiques. On le purifie par dissolution dans l'alcool chaud et refroidissement.

Analyse. — Trouvé : H, 5,40 et 5,38; C, 70,43 et 70,80. Théorie : 5, 18; C, 71, 11.

Benzotoluate (*m*). — Fines aiguilles fondant à 36°. Il bout à 227° sous 12mm de pression, et le liquide qui distille, incolore et visqueux, ne cristallise qu'avec une extrême lenteur. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans les principaux dissolvants organiques.

Analyse. — Trouvé : H, 5, 18 et 5,20; C, 70,84 et 70,74. — Théorie : H, 5,18; C, 71, 11.

Benzotoluate (*p*). — Petits cristaux brillants, fondant à 73°-74°. Il se comporte comme les précédents.

Analyse. — Trouvé : H, 5,42 et 5,31 ; C, 70,85 et 70,91. *Théorie :* H, 5,18 ; C, 71,11.

Benzophénylacétate. — C'est un liquide peu mobile, ne cristallisant pas à — 20°. Il bout à 230° sous 12^{mm} de pression. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans la plupart des dissolvants organiques ; bien moins soluble à froid qu'à chaud, dans l'alcool.

Analyse. — Trouvé : H, 5,23 et 5,19 ; C, 70,92 et 70,74. Théorie : H, 5,18 ; C, 71,11.

Acétobenzoate. — L'acétobenzoate de méthylène fond à 38° et bout vers 260°, sous la pression ordinaire, avec une légère décomposition. Il cristallise en prismes clinorhombiques, avec pointements hémièdres. Sa solubilité dans l'alcool froid est beaucoup plus grande que pour les composés précédents ; il se rapproche par là du diacétate de méthylène, et il participe à la fois des propriétés de ce dernier et de celles du dibenzoate.

Remarque. — J'ai essayé de préparer par la même méthode le benzoformiate de méthylène, mais sans succès. Il y a bien réaction, mais on n'obtient que les produits de décomposition de ce composé :

$$2\left(\begin{matrix} C^6H^5-COO \\ H-COO \end{matrix}\!\!>CH^2\right) = (C^6H^5-COO)^2CH^2 + CH^2O + H^2O + 2\,CO.$$

J'ai encore essayé deux autres réactions : 1° Celle du chlorobenzoate de méthylène sur l'acide succinique et le succinate de sodium ; 2° celle du chlorobenzoate sur l'acide phtalique et le phtalate de sodium, espérant, à défaut des succinate et phtalate de méthylène, obtenir les composés mixtes : benzosuccinate et benzophtalate. Mais je n'ai pas été plus heureux : comme toujours, on retrouve les produits de décomposition de ces composés instables.

Propriétés du dibenzoate de méthylène.

Propriétés physiques. — Le dibenzoate de méthylène :

$$\left(\begin{matrix} C^6H^5 - COO \\ C^6H^5 - COO \end{matrix}\right\rangle CH^2 \Big)$$

est un corps remarquable par la facilité avec laquelle il cristallise par évaporation lente de ses solutions, et notamment de sa solution dans l'*éther anhydre*. On peut ainsi obtenir de très gros cristaux incolores, limpides et dérivant d'un prisme clinorhombique, très voisin du prisme orthorhombique, comme le montrent les nombres suivants :

Angles de la base avec les faces..	94°38′ 85.22
Angles des faces entre elles.....	49.29 130.31

Presque toujours on distingue des facettes très nombreuses et très nettes, sur les arêtes et sur les angles ; j'ai pu cependant obtenir un prisme sans troncatures appréciables et mesurant 3cm de longueur sur 1cm,5 de large.

Ce corps jouit à un très haut degré de la propriété de *la double réfraction,* et l'*écart* entre les rayons réfractés semble être maximum dans la position qui correspond au minimum de déviation ; à ce moment, l'angle des deux rayons réfractés est égal à 5°44′.

Cette intéressante propriété est très manifeste à l'œil nu.

Fusion. — Ce corps fond à 99°, en un liquide limpide, incolore, qui entre en ébullition vers 225°, en se décomposant. Il reste très facilement en *surfusion;* c'est ainsi que si l'on abandonne à un refroidissement lent du dibenzoate fondu, la température peut descendre au-dessous de 70° sans que la solidification se produise.

$$D = 1,275.$$

Solubilité. — Le dibenzoate de méthylène est insoluble

dans l'eau et peu soluble dans les dissolvants organiques habituels. Il est extrêmement soluble dans l'alcool (ou les alcools) *à l'ébullition*, tandis qu'il y est très peu soluble à froid. C'est d'ailleurs là une propriété précieuse qui permet de déceler la présence de faibles quantités de ce produit.

Voici les nombres approximatifs que j'ai trouvés pour la quantité de dibenzoate dissous dans 100^g de dissolvant, à la température de 24° :

Eau	0
Alcool absolu	2,5
Éther anhydre	8
Acétone	18
Benzine	27

Il se dissout également bien dans le sulfure de carbone, le chloroforme, l'acide acétique, etc.

L'acide azotique *fumant* le dissout très facilement, en grandes quantités et sans échauffement. Il se précipite inaltéré par addition d'eau.

Il n'en est pas de même avec l'acide sulfurique qui réagit aisément sur lui, comme nous allons le voir.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LE DIBENZOATE DE MÉTHYLÈNE.

Lorsqu'on dissout, à froid, du dibenzoate dans de l'acide sulfurique concentré, on voit bientôt le mélange se troubler et se prendre en masse. En même temps, on constate une notable élévation de température et un dégagement d'aldéhyde formique. Après essorage à la trompe, on constate qu'il y a eu *élimination d'acide benzoïque;* en même temps il doit s'être formé un acide sulfométhylénique :

$$SO^4 = CH^2 \qquad \text{ou} \qquad (SO^4H)^2CH^2.$$

Le premier de ces composés étant connu (M. Delépine), j'ai pu facilement établir que ce n'est pas lui qui prend

naissance. Pour cela, j'ai repris l'expérience précédente, mais en employant l'acide sulfurique *fumant;* dans ces conditions, l'acide benzoïque libéré reste en dissolution. Je verse alors lentement dans de l'eau glacée afin d'éviter tout échauffement qui provoquerait un dégagement d'aldéhyde formique; il se forme un abondant dépôt blanc, et l'on ne perçoit aucune odeur.

S'il s'était formé du sulfate neutre de méthylène, il devrait se retrouver dans le précipité, et rester comme résidu après lavage à l'alcool de ce précipité, lavage ayant pour but d'enlever l'acide benzoïque. Or, il n'en est rien, et le dépôt, complètement soluble dans l'alcool, est uniquement formé par de l'acide benzoïque qu'il est facile de faire cristalliser et d'identifier en le dissolvant dans l'eau bouillante et laissant refroidir la solution.

Le second produit de la réaction se trouve en dissolution dans la liqueur filtrée, liqueur renfermant un excès d'acide sulfurique et aussi une petite quantité d'acide benzoïque. Cette liqueur étant neutralisée par du carbonate de baryum, on filtre. La liqueur obtenue, *neutre,* a été divisée en deux parts.

L'une d'elles ayant été évaporée au bain-marie, on constate un dégagement d'aldéhyde formique qui va en s'accentuant à mesure que l'évaporation s'avance. Il se dépose du sulfate de baryum et la liqueur, primitivement neutre, devient acide; cette acidité (au moins au début) n'est pas due à de l'acide sulfurique, mais bien à de l'acide benzoïque; ce dernier se retrouve d'ailleurs à la fin de l'opération et se sublime sur les parois de la capsule dans laquelle s'est effectuée l'évaporation.

L'autre portion de la liqueur filtrée a été évaporée dans le vide et les mêmes particularités ont été observées.

Il résulte donc de là que le sel de baryum formé n'est stable qu'*en solution* et *à froid*. D'autre part, étant donnés les produits de sa décomposition par l'eau, sa formule est

vraisemblablement la suivante :

$$Ba\langle\begin{matrix}SO^4\\SO^4\end{matrix}\rangle CH^2$$

qui correspond au sulfate acide de méthylène :

$$\begin{matrix}HSO^4\\HSO^4\end{matrix}\rangle CH^2.$$

L'action de l'eau sur ce sel peut s'exprimer par la formule suivante :

$$Ba\langle\begin{matrix}SO^4\\SO^4\end{matrix}\rangle CH^2 + H^2O = CH^2O + SO^4Ba + SO^4H^2.$$

Quant à l'acide benzoïque trouvé, il provient de la petite quantité de benzoate de baryum contenu dans la dissolution :

$$(C^6H^5 - COO)^2Ba + SO^4H^2 = SO^4Ba + 2(C^6H^5 - COOH).$$

ACTION DE L'AMMONIAC SUR LE DIBENZOATE DE MÉTHYLÈNE.

1° *Action du gaz ammoniac sec sur le dibenzoate fondu.* — Lorsqu'on dirige un courant lent de gaz ammoniac *sec* dans du dibenzoate fondu, maintenu à la température de 150° environ, on constate rapidement la formation de vapeur d'eau que l'on peut condenser à l'aide d'un dispositif approprié. En outre, il se sublime des cristaux qu'il est facile d'identifier avec le benzoate d'ammoniaque. Lorsque la réaction est terminée (au bout de 3 heures environ), on reprend par l'alcool bouillant et l'on filtre. Par le refroidissement, il se dépose de fines aiguilles, très légères, qui envahissent toute la masse.

Ce corps, purifié par cristallisations répétées dans l'alcool, se présente sous forme d'aiguilles feutrées, très blanches, fusibles vers 218°, peu solubles dans les divers dissolvants, à froid, mais qui se dissout très vite dans l'alcool chaud. Il répond à la formule brute : $C^{15}H^{14}O^2Az^2$:

Analyse. — Trouvé : H, 5,58 et 5,82; C, 70,63 et

70,28; Az, 11,37 et 11,22. Théorie : H, 5,51; C, 70,86; Az, 11,02.

Cryoscopie.

Poids de matière..... $0^g,766$ } P = 2,223.
Poids d'acide acétique. $34^g,157$ }

$C = 0^{\circ},340$ d'où M = 255

(Théorie : 254).

Ce corps est identique, comme propriétés, au *méthylène-dibenzamide :*

$$\begin{matrix} C^6H^5 - CO - Az \diagup H \\ \qquad\qquad\qquad \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH^2 \\ \qquad\qquad\qquad \diagup \\ C^6H^5 - CO - Az \diagdown H \end{matrix}$$

préparé pour la première fois par Schwarz, en oxydant l'acide hyppurique par l'acide azotique.

Dans cette réaction, il y a d'abord, comme cela se produit avec les éthers-sels, formation de *benzamide :*

$$\begin{matrix} C^6H^5 - COO \\ C^6H^5 - COO \end{matrix} \rangle CH^2 + 2AzH^3 = 2(C^6H^5 - CO\,AzH^2) + \boxed{\begin{matrix} HO \\ H \end{matrix}} O \rangle CH^2,$$

puis l'aldéhyde formique réagit sur la benzamide :

$$2(C^6H^5 - CO - AzH^2)^2 + CH^2O = H^2O + \begin{matrix} C^6H^5 - CO - Az \diagup H \\ \qquad\qquad\qquad\quad \rangle CH^2, \\ C^6H^5 - CO - Az \diagdown H \end{matrix}$$

ainsi que je l'ai vérifié directement en faisant arriver un courant d'aldéhyde méthylique gazeuse dans de la benzamide fondue.

2° *Action du gaz ammoniac à froid.* — Si, au lieu d'opérer à haute température, on fait, au contraire, réagir le gaz ammoniac, en prenant la précaution de refroidir, on n'observe plus la formation de méthylène-dibenzamide, car l'aldéhyde formique ne réagit pas, dans ces conditions, sur le *benzamide* qui prend encore naissance dans ce cas. En outre, par l'intervention *ultérieure* d'une chaleur

ménagée, nous pourrons obtenir un composé tout nouveau ne ressemblant en rien à ceux déjà obtenus, et se rapprochant, par certains points, de l'hexaméthylène-tétramine.

Le choix du dissolvant à employer pour réaliser cette réaction était assez embarrassant. Le dibenzoate, comme nous l'avons vu, est peu soluble dans les dissolvants usuels. Presque insoluble à froid dans l'alcool, il est peu soluble dans l'éther et un peu plus dans la benzine. J'ai essayé successivement ces trois dissolvants et j'ai constaté que la réaction était d'autant *plus lente* que le dibenzoate était *plus soluble* dans le dissolvant employé. Cela tient à ce que le gaz ammoniac, lui, est très soluble dans l'alcool, moins dans l'éther, et bien moins encore dans la benzine. Aussi, malgré la presque insolubilité du dibenzoate dans l'alcool, me suis-je arrêté de préférence à ce dissolvant. J'ai d'ailleurs vérifié que les choses se passent de la même façon, mais avec une bien plus grande lenteur, lorsqu'on opère au sein de l'éther ou de la benzine. Une remarque analogue pourra être faite lorsque nous étudierons l'action des amines sur le même composé.

Détail d'une opération. — On dissout à chaud 20^{g} de dibenzoate bien pur et bien sec dans 200^{g} d'alcool absolu ; puis on provoque une cristallisation troublée. Il se précipite environ 15^{g} de dibenzoate sous un état très divisé et, par suite, très propre à entrer en réaction. On fait ensuite arriver un courant de gaz ammoniac parfaitement sec, pendant 2 heures environ, en agitant fréquemment. Le dibenzoate a alors complètement disparu, mais presque aussitôt il se produit un trouble, et des paillettes brillantes envahissent la masse. On bouche et l'on attend qu'il cesse de se déposer des cristaux. A ce moment, c'est-à-dire au bout de 2 heures, on filtre et l'on sèche les cristaux qu'il est facile d'identifier avec du *benzoate acide d'ammoniaque*.

Dès maintenant nous pouvons nous demander quelle est l'origine de ce composé. Du moment qu'il n'y a pas eu

introduction d'*eau*, il semble qu'il ne puisse y avoir eu saponification, et que la seule formule qui puisse rendre compte de la formation de ce sel soit la suivante :

$$\begin{matrix} C^6H^5-COO \\ C^6H^5-COO \end{matrix}\!\!>CH^2+\begin{matrix} AzH^3 \\ AzH^3 \end{matrix}=2(C^6H^5-COOH)+H^2C\!\!<\!\!\begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix},$$

l'acide benzoïque formé s'unissant aussitôt à l'ammoniac; mais il est peu probable qu'il en soit ainsi. Tout d'abord, parce que je n'ai pas isolé de composé répondant à la formule de la *méthylènediamine*, composé dont nous ne connaissons jusqu'ici que des dérivés de substitution. En outre, parce que l'examen des autres produits formés va nous conduire à une explication plus plausible. Revenons donc à la solution alcoolique débarrassée du benzoate d'ammoniaque par filtration et voyons ce qu'elle renferme. Mais pour cela il est de toute nécessité, ainsi que nous le verrons par la suite, d'éviter l'intervention de la chaleur. Comme, d'autre part, je n'ai pas voulu perdre de grandes quantités d'alcool en abandonnant cette solution à l'évaporation spontanée, je l'ai soumise à la distillation dans le vide, opération qui n'a pas nécessité une élévation de température sensible.

J'ai obtenu, comme résidu, un produit blanc sur lequel j'ai effectué les essais suivants :

1° L'eau *froide* ne dissout *pas tout*. La solution obtenue donne un précipité d'acide benzoïque par les acides; de plus, même étendue de beaucoup d'eau, elle donne un précipité orangé lorsqu'on y verse de l'eau de brome. Cette solution qui, d'autre part, ne possède pas, comme telle, de propriétés réductrices, renferme un mélange de *benzoate d'ammoniaque* et d'*hexaméthylène-tétramine*. Ce dernier produit a été isolé d'une façon indiscutable dans la même réaction de l'ammoniac sur le diacétate de méthylène.

2° L'acétone ne dissout pas tout non plus; elle laisse le benzoate d'ammoniaque, tandis qu'elle dissout le produit

précédemment insoluble dans l'eau. Cette solution cétonique abandonne, par l'évaporation spontanée, des cristaux de *benzamide* mêlés à de l'hexaméthylène-tétramine qu'on reconnaît par l'eau de brome.

La formation de benzamide ne peut s'expliquer que par la formule suivante :

$$\begin{matrix} C^6H^5-COO \\ C^6H^5-COO \end{matrix}\Big> CH^2 + 2AzH^3 = 2(C^6H^5-CO-AzH^2) + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\Big> CH^2,$$

formule qui rend compte, en même temps, de toutes les particularités observées : l'eau nécessaire à la saponification du dibenzoate provient de la décomposition du glycol méthylénique $\left(\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\Big> CH^2\right)$, décomposition qui fournit en même temps l'aldéhyde formique nécessaire à la production d'hexaméthylène-tétramine :

$$\begin{matrix} C^6H^5-COO \\ C^6H^5-COO \end{matrix}\Big> CH^2 + 2AzH^3 + 2H^2O = \begin{matrix} C^6H^5-COOAzH^4 \\ C^6H^5-COOAzH^4 \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\Big> CH^2$$

$$6(CH^2O) + 4AzH^3 = (CH^2)^6Az^4 + 6H^2O.$$

Dans une autre opération, j'ai chassé l'alcool au bain-marie; ce qui complique encore le phénomène. Avant d'examiner ce qui se passe, voyons ce qu'on observe si au gaz ammoniac sec on substitue la solution aqueuse.

ACTION DE L'AMMONIAQUE AQUEUSE.

Dans un flacon on a placé 20^g de dibenzoate pur et obtenu par cristallisation troublée dans l'alcool ; on y a ajouté 60^g d'ammoniaque pure à 22° et 100^g d'alcool. Ce dernier devant servir d'intermédiaire, car le dibenzoate est absolument insoluble dans l'eau. On agite de temps en temps le mélange, et, au bout de 3 jours, le dibenzoate a disparu. Cette solution limpide ayant été soumise à l'évaporation spontanée, puis, après départ de l'excès d'ammoniac, placée dans le vide sur SO^4H^2 jusqu'à dessiccation complète, on obtient, *comme dans le cas précédent*, un

mélange de benzamide, de benzoate d'ammoniaque et d'hexaméthylène-amine; cela, en proportions à peu près semblables, le poids de benzamide étant, dans les deux cas, à peu près égal au poids de benzoate.

Ce fait, qui pourrait surprendre au premier abord, nous montre que l'ammoniaque aqueuse agit principalement par son gaz AzH^3 et non, comme le font les autres alcalis, en tant qu'agent de saponification.

Enfin, on peut aider à la réaction en chauffant légèrement au bain-marie, auquel cas elle devient très rapide et s'effectue en quelques minutes. De plus, il n'y a pas, de ce fait, de modifications introduites dans la nature des produits formés. Cette altération ne se produit que lorsque le dissolvant a été à peu près éliminé par l'évaporation, ainsi que nous allons le voir.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE PRODUIT DE LA RÉACTION PRÉCÉDENTE.

Supposons que nous ayons fait agir sur le dibenzoate de méthylène, soit le gaz ammoniac sec, soit sa solution aqueuse, comme il vient d'être dit, et soumettons le produit limpide obtenu à l'évaporation au *bain-marie*. Au bout de 12 à 15 heures seulement, on obtient (en opérant avec les proportions précédentes) un produit à peu près sec qui, épuisé par l'eau bouillante, laisse un résidu très notable (près d'un tiers), alors que les produits primitifs étaient tous solubles dans ces conditions. On le recueille sur un filtre et on le lave à l'eau bouillante, *jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien*. On le sèche et on le reprend par l'alcool bouillant. Par refroidissement, il se dépose sous forme de paillettes brillantes constituées par des octaèdres clinorhombiques.

Propriétés. — Ce corps, inodore, est complètement insoluble dans l'eau, même à chaud. Il est à peu près insoluble dans l'éther, le sulfure de carbone, l'acétone, le benzène. Il est peu soluble dans l'alcool : 100^g d'alcool absolu

en dissolvent 0g,531 à 18°; l'alcool bouillant en dissout environ huit fois plus. L'acétate d'éthyle se comporte de même. Le chloroforme et l'acide acétique le dissolvent assez bien.

Action de la chaleur. — Il fond vers 187° en un liquide incolore qui brunit rapidement pour peu qu'on dépasse cette température. Par refroidissement, *il conserve sa transparence* et présente alors l'aspect d'un morceau de verre. Sous cet état, il est cassant; sa densité = 1,240; maintenu pendant quelque temps dans l'eau, il devient opaque, par suite d'une transformation qui s'opère de la surface au centre; et, si l'on casse un morceau ainsi altéré, on constate qu'il n'a perdu sa transparence que sur les bords.

Si l'on cherche à le sublimer, il se décompose; il y a formation de légers flocons fondant vers 125° (probablement de la benzamide).

Action des acides étendus. — L'action des acides sur ce composé est particulièrement importante, car elle va servir à l'établissement de sa formule de constitution. Tous les acides minéraux, en solution aqueuse même très étendue, le transforment en quelques instants, à l'ébullition, en *méthylène-dibenzamide :*

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - CO - Az \begin{cases} H \\ \end{cases} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad > CH^2. \\ C^6H^5 - CO - Az \begin{cases} \\ H \end{cases} \end{array}$$

A côté de ce produit, il y a mise en liberté d'aldéhyde formique et d'ammoniaque, comme cela résulte de l'expérience suivante : on place au fond d'un tube à essais 50cg environ de matière et l'on ajoute de l'eau avec un peu d'acide azotique (par exemple). On porte à l'ébullition et tout se dissout; mais, par refroidissement, il se forme de longues aiguilles radiées que l'on recueille sur un filtre et qu'on sèche après quelques lavages à l'eau froide. Ces aiguilles fondent à 220° et sont très solubles dans l'alcool chaud, tandis qu'à froid, la solubilité est presque nulle. Il

en est de même du méthylène-dibenzamide qui possède le même point de fusion. Quant à la liqueur filtrée, on constate, après neutralisation par la soude, qu'elle réduit l'azotate d'argent ammoniacal, et que, chauffée avec un excès d'alcali, elle dégage de l'ammoniac.

Les analyses conduisent à la formule brute $C^{24}H^{24}Az^4O^3$.

Trouvé : H, 5,88 et 6,01; C, 68,83 et 68,45; Az, 13,31 et 13,63. Théorie : H, 5,76; C, 69,23; Az, 13,46.

La détermination du poids moléculaire n'a pu être faite par la cryoscopie qu'en solution dans l'acide acétique, et les résultats n'ont pas été très satisfaisants :

Première expérience.

Poids de matière........... $1^g,340$
Poids d'acide acétique...... $47^g,562$ } $P = 2,817$

$C = 0°,315$ d'où $M = 348$.

Deuxième expérience.

Poids de matière........... $1^g,563$
Poids d'acide acétique...... $30^g,615$ } $P = 5,092$

$C = 0°,650$ d'où $M = 305$.

La théorie, pour $C^{24}H^{24}AzO^3$, exigerait 416.

Il semblerait donc que l'acide acétique ait une action sur ce composé, action d'ailleurs très lente, si l'on remarque que, dans la première expérience, on a cryoscopé une solution faite au moment; tandis que, dans la seconde, la solution avait été faite la veille.

Quoi qu'il en soit, la formule moléculaire est forcément $C^{24}H^{24}Az^4O^3$, qui est la plus simple.

Cette formule peut s'écrire, en mettant en relief les divers groupements,

$$(C^6H^5-CO-AzH)^3(CH^2)^3Az,$$

et la formule de constitution qui paraît la plus vraisemblable est

$$(1)\qquad \begin{array}{l} C^6H^5-CO-AzH-CH^2\diagdown \\ C^6H^5-CO-AzH-CH^2-Az. \\ C^6H^5-CO-AzH-CH^2\diagup \end{array}$$

Le mode de formation de ce composé s'accorde d'ailleurs avec cette formule. *J'ai pu, en effet, le reproduire en faisant réagir directement la benzamide sur un mélange d'ammoniaque et d'aldéhyde formique en solution aqueuse.* Dans ce cas, le mécanisme de la réaction peut se concevoir très simplement de la façon suivante :

$$\begin{array}{l} \quad \boxed{\mathrm{H\ HO}}\ \boxed{\mathrm{OH\ H}} \\ \quad\quad + \mathrm{CH^2} \qquad + \mathrm{Az\,H - CO - C^6H^5} \\ \mathrm{Az - H + CH^2(OH)^2 + Az\,H^2 - CO - C^6H^5} \\ \quad\ \ \mathrm{\diagdown H + CH^2(OH)^2 + Az\,H^2 - CO - C^6H^5} \end{array}$$

$$= 6\mathrm{CH^2O} + \mathrm{Az}\begin{array}{l} \diagup \mathrm{CH^2 - Az\,H - CO - C^6H^5} \\ - \mathrm{CH^2 - Az\,H - CO - C^6H^5}. \\ \diagdown \mathrm{CH^2 - Az\,H - CO - C^6H^5} \end{array}$$

Les acides, en solution diluée, agissant comme des agents d'hydratation, produisent la réaction inverse. La moitié de l'aldéhyde réagit sur la benzamide formée pour donner, comme l'expérience l'a montré, naissance au méthylène-dibenzamide

$$\begin{array}{l} \mathrm{CH^2O + (Az\,H^2 - CO - C^6H^5)^2} \\ \quad = \mathrm{H^2O + CH^2}\begin{array}{l} \diagup \mathrm{Az\,H - CO - C^6H^5} \\ \diagdown \mathrm{Az\,H - CO - C^6H^5}, \end{array} \end{array}$$

et l'autre moitié se retrouve à l'état libre.

D'ailleurs, l'*hexaméthylène-tétramine* peut elle-même prendre naissance par un mécanisme semblable :

$$\begin{array}{l} \quad \boxed{\mathrm{H\ HO}}\ \boxed{\mathrm{OH\ H}} \quad\ \ \diagup \boxed{\mathrm{H\ HO}} \diagdown \\ \quad\quad + \mathrm{CH^2 + Az} \qquad + \qquad \mathrm{CH^2} \\ \qquad\qquad\qquad\quad\ \diagdown \boxed{\mathrm{H\ HO}} \diagup \\ \mathrm{Az - H + CH^2(OH)^2 + Az\,H^3 + CH^2(OH)^2} \\ \quad\ \ \mathrm{\diagdown H + CH^2(OH)^2 + Az\,H^3 + CH^2(OH)^2} \end{array}$$

$$= 12\,\mathrm{H^2O} + \mathrm{Az}\begin{array}{l} \diagup \mathrm{CH^2 - Az = CH^2} \\ - \mathrm{CH^2 - Az = CH^2} \\ \diagdown \mathrm{CH^2 - Az = CH^2} \end{array}$$

On voit donc que ce nouveau composé, que j'appellerai *azo-triméthylène-tribenzamide*, peut être considéré comme un dérivé de l'*hexaméthylène-tétramine*. Et, comme, d'autre part, il semble difficile, d'après ce qui précède, de lui attribuer d'autre formule que la formule (1), on doit voir là une preuve nouvelle à l'appui de la formule de constitution de l'hexaméthylène-tétramine, constitution qui fut récemment l'objet d'une très longue discussion.

Il y a plus, j'ai pu directement dériver ce nouveau composé de l'hexaméthylène-tétramine toute formée, en opérant de la façon suivante : on chauffe, un peu au-dessous de 200°, un mélange de *benzamide* et d'hexaméthylène-amine qui se rassemble au fond, tandis que la benzamide fondue surnage. On voit alors se dégager des bulles gazeuses d'ammoniac, provenant de la décomposition de l'hexaméthylène-tétramine, et, peu à peu, cette dernière finit par disparaître en entier. On laisse alors refroidir et l'on reprend par l'eau bouillante le produit solide obtenu, préalablement pulvérisé. On constate que, tandis que la benzamide est soluble dans ces conditions, le produit formé ne se dissout pas et est constitué en majeure partie par l'azo-triméthylène-tribenzamide :

$$6(C^6H^5-COAzH^2)+(CH^2)^6Az^4$$
$$=2AzH^3+2[(C^6H^5-COAzH)^3(CH^2)^3Az].$$

C'est là le véritable mode de préparation de ce nouveau corps.

ACTION DES AMINES.

I. *Aniline*. — Si l'on verse du *chlorobenzoate* de méthylène *pur* dans une solution d'aniline dans l'alcool absolu, il ne se produit rien tout d'abord ; mais s'il y a la moindre trace de chlorure de benzoyle, il se forme instantanément un trouble ou un dépôt de cristaux, suivant la proportion d'impuretés. Le même fait a lieu en présence

d'éther et aussi en l'absence de tout dissolvant. Après donc m'être assuré de la pureté du produit, je l'ai mis en réaction avec l'aniline au sein de l'éther anhydre, en refroidissant dans un courant d'eau. La liqueur, d'abord limpide, abandonne, au bout de quelques heures, des cristaux légèrement colorés en brun. On laisse l'opération se poursuivre pendant 2 jours et, au bout de ce temps, on décante le liquide, puis on traite les cristaux sucessivement à l'éther et à l'eau bouillante. On élimine, de la sorte, le chlorhydrate et le benzoate d'aniline formés. On reprend alors le résidu par de l'alcool et cette solution, filtrée, abandonne, à l'évaporation, des cristaux ayant les mêmes propriétés que la *phénylbenzamide*

$$[(C^6H^5 - CO\,AzH(C^6H^5)].$$

Les choses se passent donc comme dans la série grasse; nous nous rappelons, en effet, que l'aniline réagissant sur le diacétate de méthylène avait donné naissance à la *phénylacétamide* $[(CH^3 - CO\,AzH(C^6H^5)]$.

II. *Amines grasses*. — J'ai fait réagir sur le dibenzoate de méthylène toute une série d'amines grasses et j'ai constaté qu'ici encore la réaction s'effectue dans le même sens. Les amines secondaires réagissent beaucoup moins facilement que les amines primaires; quant aux animes tertiaires, elles ne réagissent plus du tout, ce qui était à prévoir, puisqu'elles ne renferment plus d'hydrogène ammoniacal. Il y a formation des dérivés *alkylés de la benzamide*, du benzoate de l'amine employée et d'aldéhyde formique qui reste à l'état de liberté. L'opération se fait très simplement en plaçant dans un ballon le dibenzoate en poudre avec cinq fois son poids d'alcool, et l'on ajoute un excès d'amine; on agite de temps en temps et l'on chauffe légèrement au besoin. Au bout d'un temps variable on obtient une solution limpide, incolore ou légèrement colorée en jaune et qui *possède des propriétés*

réductrices extrêmement énergiques, dues à la mise en liberté d'aldéhyde formique. Pour se convaincre de la formation d'un benzoate, il suffit d'ajouter à la solution, évaporée et reprise par l'eau, une goutte d'un acide minéral qui provoque aussitôt un dépôt abondant d'acide benzoïque. Quant aux dérivés alkylés de la benzamide on les obtient en évaporant la solution alcoolique et reprenant par l'eau qui les dissout à peine. On les fait ensuite cristalliser soit de l'éther soit de la ligroïne.

La séparation des produits formés n'est pas très nette dans le cas des amines secondaires. Je me suis donc borné au cas des amines primaires et voici les nouveaux composés que j'ai ainsi obtenus :

Propylbenzamide : ($C^6H^5 — CO — AzHC^3H^7$). — Se présente sous forme de magnifiques octaèdres quadratiques volumineux, fondant à 83°. Peu soluble dans l'eau ; très soluble dans l'alcool et dans l'éther ; très peu soluble dans la ligroïne. Les cristaux se clivent avec une extrême facilité dans un plan perpendiculaire à l'axe. L'angle à la base est d'environ 120°.

Analyse. — Trouvé : H, 8,00 et 8,04 ; C, 73,37 et 73,21 ; Az, 8,60 et 8,72. Théorie : H, 7,97 ; C, 73,61 ; Az, 8,58.

Isobutylbenzamide. — Se présente sous forme d'aiguilles brillantes, fondant à 54°. Il est extrêmement soluble dans l'alcool et l'éther ; un peu soluble dans l'eau chaude et pas du tout à froid.

Analyse. — Trouvé : H, 7,94 et 7,98 ; C, 74,04 et 74,24 ; Az, 8,68 et 8,49. Théorie : H, 7,91 ; C, 74,57 ; Az, 8,47.

Benzylbenzamide. — Fines aiguilles ou paillettes, fondant à 104°-105°. Très soluble dans l'alcool, l'acide acétique, la benzine. Peu soluble dans l'éther et dans l'eau d'où elle cristallise par refroidissement d'une solution chaude.

Analyse. — Trouvé : H, 6,46 et 6,31; C, 79,21 et 79,04; Az, 6,74 et 6,70. Théorie : H, 6,16; C, 79,62; Az, 6,63.

Remarque. — Nous avons dit que dans toutes ces réactions du dibenzoate de méthylène sur les amines, tant primaires que secondaires, il y avait formation d'un benzoate d'amine. Ces benzoates ont été isolés à l'état de pureté avec quelques amines *secondaires,* et comme ces sortes de sels n'avaient pas été préparés jusqu'ici, j'ai été conduit à les préparer directement pour les identifier avec les produits en question.

BENZOATES D'AMINES.

Benzoate de méthylamine. — La méthylamine en solution aqueuse se combine énergiquement à l'acide benzoïque, molécule à molécule, et le benzoate formé reste en dissolution dans l'eau. Par évaporation spontanée, on obtient une masse visqueuse qui abandonne peu à peu de la méthylamine en se transformant en un sel acide, moins soluble dans l'eau.

Ce même sel acide s'obtient encore lorsqu'on fait agir la méthylamine gazeuse sur l'acide benzoïque en solution dans l'éther. Il se forme alors un abondant dépôt qu'on essore à la trompe et qu'on lave avec un peu d'éther anhydre. Sa formule est

$$C^6H^5-COO-Az{\equiv}\begin{matrix}H^3\\CH^3\end{matrix}+C^6H^5-COOH.$$

Azote. — Trouvé : 5,34 et 5,18. Théorie : 5,09.

Ce benzoate fond à 110°. Il est soluble dans l'alcool et dans l'eau; presque insoluble dans le benzène, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'éther, le bibromure d'éthylène. Il n'a donc pas pu être cryoscopé.

Benzoate de diméthylamine. — La combinaison de l'acide benzoïque et de la diméthylamine, en solution

aqueuse, s'effectue encore avec un grand dégagement de chaleur. Par évaporation spontanée, il se forme, au bout de plusieurs jours, de longues aiguilles soyeuses baignées par un liquide visqueux, alcalin; et finalement le tout se transforme en une masse de cristaux (acides) que l'on purifie en les dissolvant dans une *petite quantité* d'alcool chaud, et abandonnant à un refroidissement énergique. Il se dépose ainsi de jolies aiguilles brillantes; c'est le *benzoate acide de diméthylamine*

$$C^6H^5-COO-Az\begin{cases}(CH^3)^2\\H^2\end{cases}+C^6H^5-COOH.$$

Azote. — Trouvé : 5,01 et 4,92. Théorie : 4,84.

Propriétés. — Le benzoate acide de diméthylamine fond à 127°. Il est peu soluble dans l'eau, peu soluble également dans l'éther, le benzène, le bibromure d'éthylène, mais très soluble dans l'alcool. Son poids moléculaire n'a pu être déterminé par la cryoscopie.

Benzoate de triméthylamine. — Le sel neutre ne se forme pas davantage dans ce cas; mais à la longue la masse finit par abandonner des cristaux qu'on purifie en les dissolvant dans l'alcool et laissant évaporer lentement la solution. Il se forme des paillettes brillantes, à odeur de marée, fondant à 113°.

C'est un sel acide répondant sans doute à la formule

$$C^6H^5-COO-Az\begin{cases}(CH^3)^3\\H\end{cases}+C^6H^5-COOH.$$

Il est très peu soluble dans l'eau et les divers dissolvants organiques, à part l'alcool et l'éther qui le dissolvent assez bien.

Benzoate d'éthylamine. — L'éthylamine en solution aqueuse se combine énergiquement, molécule à molécule, avec l'acide benzoïque, et l'évaporation spontanée donne lieu aux mêmes remarques que précédemment. On obtient,

au bout de plusieurs jours, une masse de cristaux, tandis qu'il se dégage de l'éthylamine. Ces cristaux étant essorés et séchés dans le vide sur SO^4H^2, sont repris par l'éther chaud qui abandonne, par refroidissement, de fines aiguilles de *benzoate acide d'éthylamine*

$$C^6H^5-COO-Az\begin{matrix}\diagup C^2H^5\\ \diagdown\!\!\diagdown H^3\end{matrix}+C^6H^5-COOH.$$

Propriétés. — Ces cristaux fondent à 92°. Abandonnés à l'air ils tombent rapidement en déliquescence. Ils sont, en effet, extrêmement solubles dans l'eau; très solubles dans l'alcool, mais presque insolubles dans les divers dissolvants organiques. Il n'a pas non plus pu être cryoscopé.

Benzoate de diéthylamine. — J'ai réalisé la combinaison équimoléculaire de la diéthylamine et de l'acide benzoïque, en solution aqueuse, en solution éthérique et en solution alcoolique. Dans les trois cas, j'ai obtenu une solution colorée en brun, et par évaporation on obtient une masse visqueuse ne cristallisant qu'au bout de 15 jours environ. Les cristaux obtenus sont purifiés par dissolution dans la ligroïne chaude et refroidissement. Il se dépose ainsi de fines aiguilles dont la composition répond à la formule du *benzoate acide de diéthylamine*

$$C^6H^5-COO-Az\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup (C^2H^5)^2\\ \diagdown\!\!\diagdown H^2\end{matrix}+C^6H^5-COOH.$$

Analyse. — Trouvé : H, 7,34 et 7,42; C, 67,82 et 67,89; Az, 4,60 et 4,64. Théorie : H, 7,25; C, 68,13; Az, 4,41.

Propriétés. — Le benzoate acide de diéthylamine fond à 100°-101°; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il se dissout peu dans l'éther et la ligroïne; il se dissout mieux dans la benzine et le bibromure d'éthylène. Je l'ai cryoscopé dans la benzine et j'ai obtenu les résultats suivants :

Cryoscopie.

Poids de matière	$1^{g},405$	P = 7,438
Poids de benzine	$18^{g},887$	

$C = 0^{o},87$, d'où $M = 427$,

(Théorie : 317).

Cette grande différence entre la théorie et l'expérience n'est pas un fait isolé. Nous allons la retrouver avec tous les benzoates d'amines; elle est d'ailleurs variable et souvent bien plus considérable encore. Ces écarts semblent dépendre de la nature du sel et de sa grandeur moléculaire, comme nous le verrons en résumant cette étude.

Je reviendrai aussi sur l'appareil cryoscopique qui m'a servi dans toutes les déterminations de ce genre, et je montrerai que, malgré la faible quantité de dissolvant employé, les résultats comportent une grande exactitude, suffisante, en tous cas, lorsqu'il s'agit de déterminer, par cette méthode, un poids moléculaire.

Benzoate de dipropylamine. — Ce composé est le premier que j'ai isolé, nous l'avons vu, dans l'action de la dipropylamine sur le dibenzoate de méthylène. Dans le but de l'identifier au produit ainsi obtenu, je l'ai préparé directement de la façon suivante, aussi simple qu'expéditive :

Je dissous séparément 1^{mol} d'acide benzoïque et 1^{mol} de dipropylamine dans l'éther anhydre, puis je verse, peu à peu, en refroidissant, la première solution dans la seconde. Il se forme aussitôt une masse blanche qu'on essore à la trompe et qu'on lave avec un peu d'éther anhydre. On la dissout ensuite dans l'acétone chaude qui, par refroidissement (vers 0°), l'abandonne presque entièrement sous forme de belles aiguilles transparentes que l'on place aussitôt sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique. En les redissolvant dans l'éther anhydre et abandonnant

à l'évaporation très lente, on peut obtenir de gros prismes parfaitement limpides. C'est le *benzoate neutre de dipropylamine*

$$C^6H^5 - COO - Az \begin{cases} CH^2 \\ (C^3H^7)^2 \end{cases}.$$

Analyse. — Trouvé : H, 9,47 et 9,49; C, 69,42 et 69,48; Az, 6,50. Théorie : H, 9,41; C, 69,95; Az, 6,27.

Propriétés. — Ce corps fond à 107°-108°. Il est très soluble dans l'eau et ne communique pas de réaction acide. Il est également très soluble dans l'alcool; peu soluble dans l'éther et la ligroïne à froid, davantage à chaud. Il se dissout mieux dans la benzine et dans le bibromure d'éthylène. Voici les résultats obtenus en cryoscopant ce corps dans ces deux dissolvants :

Benzine.

	I.	II.	III.
P............	4,983	8,712	6,811
C............	0°,640	1°,080	0°,860
M............	381	395	396

Bibromure d'éthylène.

	I.	II.
P....................	2,462	3,880
C....................	0°,480	0°,780
M....................	600	582

Nous retrouvons donc le même poids moléculaire, en solution benzénique, déjà trouvé avec le benzoate rencontré plus haut, et le nombre est bien supérieur au poids moléculaire théorique 223.

En solution dans le bromure d'éthylène, le poids moléculaire trouvé est encore bien plus élevé.

Au contraire, en cryoscopant dans l'*eau* et dans l'*acide acétique,* nous avons trouvé des nombres environ deux fois trop faibles. Dans le cas de l'eau, on doit admettre

que le benzoate se comporte comme la plupart des sels, et est *ionisé*. Dans le cas de l'acide acétique, il y a purement et simplement décomposition du sel ; chaque molécule donnant naissance à deux autres, on comprend que l'abaissement observé soit deux fois trop fort.

Je n'ai pas pu obtenir de sel acide.

Benzoate d'isobutylamine. — En opérant toujours au sein de l'éther, il se forme un abondant dépôt qu'on sépare comme le benzoate de dipropylamine et qu'on reprend par une *petite quantité* d'alcool bouillant. Par refroidissement il se dépose de jolies aiguilles de benzoate *neutre* correspondant à la formule

$$C^6H^5-COO-Az\begin{matrix}\equiv H^3\\ \diagdown CH^2-CH\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}\end{matrix}.$$

Ce *benzoate d'isobutylamine* fond à 135°-136°. Il est soluble dans l'eau et la solution est neutre au tournesol. Il est encore plus soluble dans l'alcool ; presque insoluble à froid dans l'éther, la benzine et les autres dissolvants organiques.

Il n'a pu être, par conséquent, cryoscopé.

Benzoate de diisobutylamine. — En opérant pour sa préparation comme nous l'avons fait jusqu'à présent, c'est-à-dire en présence d'éther anhydre, la réaction est très vive et l'on doit refroidir. Mais ici, on ne constate pas de dépôt instantané ; on abandonne alors la solution limpide et incolore dans un endroit froid, et il ne tarde pas à se former de très belles aiguilles transparentes. Lorsque le refroidissement est complet on décante le liquide clair qu'on abandonne sous une cloche, au-dessus de SO^4H^2, dans un vase à étroite ouverture. Au bout de 1 ou 2 jours, l'éther ayant été chassé en majeure partie, on trouve au fond du vase de gros prismes parfaitement transparents, appartenant au système monoclinique et taillés de nombreuses facettes, notamment sur les arêtes du prisme.

L'analyse conduit à la formule du benzoate *neutre* :

$$C^6H^5-COO-Az \begin{cases} H^2 \\ \left(CH^2-CH\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right)^2 \end{cases}$$

Analyse. — Trouvé : H, 9,99 et 10,01 ; C, 71,60 et 71,41 ; Az, 5,84. Théorie : H, 9,96 ; C, 71,71 ; Az, 5,57.

Propriétés. — Le *benzoate de diisobutylamine* fond à 92°-93°. La solution aqueuse est *neutre*. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acétone, le bibromure d'éthylène, etc... Nous allons voir comment il se comporte au point de vue cryoscopique :

Benzine.

	I.	II.
P........................	5,481	8,524
C........................	0°,67	1°,040
M........................	409	409

Bibromure d'éthylène.

	I.	II.	III.
P..............	5,018	2,906	2,977
C..............	1°,05	0°,565	0°,600
M..............	559	601	580

La théorie donne M = 251. Nous voyons donc encore que les résultats obtenus sont beaucoup trop élevés. Dans le cas du bibromure d'éthylène, ils sont *plus du double*.

Benzoate de monobenzylamine. — J'ai obtenu ce sel en combinant l'acide benzoïque et la benzylamine, en présence de *très peu d'alcool*. Il y a échauffement et bientôt le tout se prend en une masse cristalline. Il suffit de chauffer pour obtenir de nouveau un liquide limpide qu'on filtre ; par refroidissement il se forme de longues aiguilles de *benzoate neutre de benzylamine* :

$$C^6H^5-COO-Az \begin{cases} H^3 \\ CH^2-C^6H^5 \end{cases}$$

Propriétés. — Le benzoate neutre de monobenzylamine fond à 128°. Il est un peu soluble dans l'eau, et cette solution est *neutre*. Un acide y précipite abondamment de l'acide benzoïque. Il est très soluble dans l'alcool, presque insoluble à froid dans l'éther, la benzine, etc. Il n'a pu être cryoscopé.

Nous voyons donc que tous les benzoates d'amines primaires *neutres* se comportent de la même façon ; ils sont tous solubles dans l'eau et presque insolubles dans l'éther et les dissolvants organiques usuels.

Benzoates de dibenzylamine. — Nous n'avons jusqu'ici rencontré, pour une même amine, qu'une sorte de sel ; tantôt c'était le sel *acide* qui était stable (benzoates de méthylamines et d'éthylamines), tantôt on n'obtenait que le sel *neutre*, sans qu'une nouvelle addition d'acide donnât naissance à un sel acide (benzoates de propyl, isobutyl et monobenzylamines).

La dibenzylamine, elle, est capable de donner deux sortes de sels, ainsi que nous allons le voir.

Benzoate neutre. — Lorsqu'on fait réagir la dibenzylamine, en solution éthérique, sur l'acide benzoïque dissous également dans l'éther anhydre, en ayant soin de verser peu à peu cette dernière solution dans la première (qui doit renfermer un léger excès d'amine), il se produit une vive réaction et formation d'un corps solide qu'on essore à la trompe et qu'on lave à l'éther anhydre. On le fait cristalliser ensuite soit dans l'éther, soit dans l'eau, en laissant refroidir la solution, saturée à chaud, dans l'un de ces dissolvants. Il se dépose des aiguilles brillantes répondant à la composition du sel *neutre* :

$$C^6H^5-CO\,O-Az\begin{cases}H^2\\(CH^2-C^6H^5)^2\end{cases}$$

Analyse. — Trouvé : H, 6,63 et 6,60 ; C, 77,63 et 77,41. Théorie : H, 6,58 ; C, 78,99.

Propriétés. — Le *benzoate neutre de dibenzylamine*

fond à 94°. Il est assez soluble dans l'eau; très soluble dans l'alcool. Peu soluble dans l'éther froid qui le dissout bien mieux à chaud; assez soluble dans la benzine, le bibromure d'éthylène, etc.

Les expériences cryoscopiques ont donné les résultats suivants :

Benzine.

	I.	II.
P........................	7,479	5,020
C........................	0°,820	0°,540
M........................	456	464

Bibromure d'éthylène.

	I.	II.
P........................	2,092	2,615
C........................	0°,52	0°,66
M........................	470	463

La théorie exigerait : M = 319.

Ce composé est identique à celui que nous avons déjà rencontré dans l'action de la dibenzylamine sur le dibenzoate de méthylène.

Benzoate acide. — Si l'on dissout dans une petite quantité d'alcool un certain poids de benzoate neutre de dibenzylamine et qu'on y ajoute peu à peu de l'acide benzoïque, ce dernier se dissout tout d'abord, mais bientôt le tout se prend en une bouillie cristalline. On chauffe alors et tout se redissout; on filtre et, par refroidissement, on obtient des cristaux durs que l'on purifie par une nouvelle cristallisation. Ces cristaux répondent à la formule

$$C^6H^5-COO-Az\begin{cases}H^2\\(CH^2-C^6H^5)^2\end{cases}+C^6H^5-COOH$$

Analyse. — Trouvé : H, 6,15 et 6,18; C, 76,13 et 76,04. Théorie : H, 6,12; C, 76,19.

Propriétés. — *Le benzoate acide de dibenzylamine* fond à 111°. Il est très peu soluble dans l'eau, à laquelle il

communique cependant une réaction acide; et cette solution donne encore lieu à un précipité d'acide benzoïque lorsqu'on y verse un acide minéral. Il est très soluble dans l'alcool, un peu soluble dans l'éther et, de cette solution, on peut l'obtenir en très gros cristaux, limpides et incolores, taillés de nombreuses facettes lui donnant de très beaux reflets. Ils appartiennent encore au système clinorhombique. Il est soluble dans la benzine et le bibromure d'éthylène. Je l'ai cryoscopé seulement dans la benzine, car sa solubilité, à froid, dans le bibromure d'éthylène, est trop faible.

Benzine.

	I.	II.
P	9,346	4,679
C	0°,850	0°,430
M	544	533

La théorie exigeait : M = 441.

En *résumé*, nous voyons que : 1° les benzoates des amines primaires, bien que pouvant s'obtenir, pour la plupart, très bien cristallisés et très purs, n'offrent pas ce caractère spécial des benzoates d'amines secondaires de pouvoir former de gros cristaux; 2° les benzoates d'amines primaires sont tous à peu près insolubles dans les dissolvants organiques; ils sont, au contraire, facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool; 3° les benzoates d'amines secondaires sont généralement assez solubles dans la plupart des dissolvants organiques. En particulier, la solubilité dans l'éther croît à mesure que le poids moléculaire de l'amine augmente. Ils ont *seuls* pu être cryoscopés dans la benzine ou le bibromure d'éthylène. Leur solution dans l'eau est bien moins grande que celle des sels d'amines primaires correspondants, et elle diminue encore chez les sels *acides*.

Seul, l'alcool est, dans tous les cas, un très bon dissolvant.

Voyons maintenant la conclusion qu'il faut tirer des

différentes expériences cryoscopiques que nous avons effectuées, chaque fois que cela a été possible, en vue de la détermination des poids moléculaires. Nous ne nous occuperons que des expériences ayant porté sur les solutions dans la benzine ou dans le bibromure d'éthylène, dissolvants qui sont absolument sans action sur les benzoates en question.

Dans les Tableaux qui suivent, j'ai rassemblé les *abaissements moléculaires* calculés d'après mes expériences et d'après les poids moléculaires déduits des analyses, en adoptant les formules les plus simples.

Sels neutres :

$$C^6H^5 - COO - Az\!\!\begin{smallmatrix}H^2\\R^2\end{smallmatrix}.$$

Sels acides :

$$C^6H^5 - COO - Az\!\!\begin{smallmatrix}H^2\\R^2\end{smallmatrix} + C^6H^5 - COOH.$$

Benzine.

Abaissement moléculaire normal = 50.

1° Sels neutres :

	P.	C.	M.	$\frac{C}{P}$ M.	
Dipropylamine...	4,783	0°,640	223	28	moyenne : 28
	8,712	1,080	223	27,5	
	6,811	0,860	223	28	
Diisobutylamine .	5,481	0,670	251	30	moyenne : 30
	8,524	1,040	251	30	
Dibenzylamine...	7,479	0,820	319	34	moyenne : 34,5
	5,020	0,540	319	34	

2° Sels acides :

	P.	C.	M.	$\frac{C}{P}$ M.	
Diéthylamine....	7,438	0°,870	317	37	moyenne : 36
	5,118	0,565	317	35	
Dibenzylamine...	9,346	0,850	441	40	moyenne : 40
	4,679	0,430	441	40	

Bibromure d'éthylène.

Abaissement moléculaire normal = 117.

Sels neutres :

	P.	C.	M.	$\frac{C}{P}$ M.	
Dipropylamine...	2,462	0°,480	223	43,4	moyenne : 43,7
	3,880	0,780	223	44	
Diisobutylamine .	5,018	1,050	251	52	moyenne : 51
	2,977	0,600	251	50	
Dibenzylamine...	2,092	0,520	319	79	moyenne : 79,5
	2,615	0,660	319	80	

Les sels acides sont trop peu solubles pour être cryoscopés dans ce dissolvant.

Ces Tableaux nous montrent que :

1° *Les abaissements moléculaires,* soit dans la benzine, soit dans le bibromure d'éthylène, sont toujours bien inférieurs aux abaissements *normaux :* 50 et 117;

2° Les *écarts* sont encore plus considérables dans le bibromure d'éthylène que dans la benzine;

3° Les écarts vont en diminuant à mesure que le poids moléculaire augmente.

J'ai jugé utile, indispensable même, de donner une description rapide de l'appareil spécial dont j'ai fait usage pour arriver aux résultats précédents et de joindre à cette description quelques chiffres obtenus avec des produits purs, de poids moléculaires certains.

Appareil. — L'éprouvette cryoscopique est un bout de gros tube à essai, de 85^{mm} de longueur et de 25^{mm} de diamètre, soit une capacité d'environ 30$^{cm^3}$. Cette éprouvette est fermée par un bouchon de liège percé de deux trous. Par le trou central s'engage exactement la tige du thermomètre cryoscopique, divisé en vingtièmes de degré; un second trou latéral permet l'amorçage, lorsque cela est nécessaire.

Cet ensemble de l'éprouvette et de son thermomètre

(que j'appellerai le *cryoscope*) peut être introduit dans une éprouvette à pied de 25^{cm} de hauteur, au fond de laquelle on a placé un peu de coton, et qui est fermée par un bouchon percé d'un trou en son milieu pour livrer passage à la tige du thermomètre. En outre, ce bouchon est partagé en deux parties égales, pour qu'on puisse rapidement retirer le cryoscope. L'éprouvette à pied est elle-même placée dans un seau en verre de même hauteur. Un deuxième système *semblable* composé d'une éprouvette à pied avec son bouchon percé et fendu, et son seau, complète l'appareil.

L'éprouvette de l'un de ces systèmes (*refroidisseur*) est portée rapidement à une température beaucoup plus basse que celle qui correspond au point de congélation de la dissolution, en plaçant dans le seau, soit de la glace, soit un mélange réfrigérant, suivant les cas.

L'éprouvette de l'autre système (*protecteur*) est maintenue à une température *un peu inférieure* à la température de congélation, en plaçant dans le seau, soit de l'eau plus ou moins froide, soit de la glace.

Mode opératoire. — Le dissolvant pur ou la dissolution (25^{cm^3} environ) étant placé dans l'éprouvette cryoscopique, on bouche avec le bouchon qui porte le thermomètre et l'on introduit le *cryoscope* dans l'éprouvette du *refroidisseur;* puis on adapte le bouchon percé. Lorsque la température du thermomètre cryoscopique est inférieure de $0°,5$ à $1°$ au point de congélation, on imprime au thermomètre, avec les doigts, un vif mouvement de rotation dans les deux sens; généralement cela suffit à provoquer la cristallisation; sinon, on amorce. On transporte alors le cryoscope dans l'éprouvette du *protecteur,* et *l'on doit opérer assez rapidement pour que l'on puisse suivre dans la lunette la marche ascendante de la colonne mercurielle.* Lorsque celle-ci reste stationnaire, on fait la lecture.

Avec un peu d'habitude, et en opérant toujours bien exactement, comme il vient d'être dit, on obtient, à l'aide

de cet appareil si simple, construit en quelques minutes, une précision véritablement surprenante.

C'est sur les indications de M. Raoult qu'il a été construit et il pourra être utilisé avec fruits dans certains laboratoires.

Le Tableau suivant, qui renferme quelques résultats obtenus avec des corps de poids moléculaires connus, montre bien qu'il est suffisant dans la plupart des cas.

Les nombres qui y sont inscrits sont les poids moléculaires *trouvés* en appliquant la loi de Raoult.

	Eau.	Acide acétique.	Benzine.	Bibromur d'éthylène
Saccharose (M = 342)	348	»	»	»
Benzine (M = 78)	»	81	»	82
Naphtaline (M = 128)	»	»	129	132
Bibromure d'éthylène (M = 188)	»	184	180	»
Urée (M = 60)	56	»	»	»
Dibenzoate de méthylène (M = 256)	»	252	259	»

On voit donc que les résultats obtenus sont très voisins des nombres théoriques et, en tout cas, l'approximation obtenue est bien suffisante lorsqu'il s'agit de déterminer un poids moléculaire, à la condition que le corps cryoscopé obéisse à la loi de Raoult. Nous venons de voir que les benzoates d'amines ne sont pas dans ce cas, et les résultats obtenus le montrent clairement, les écarts considérables ne pouvant être attribués au cryoscope.

CONCLUSIONS.

De cet ensemble de recherches se dégagent quelques faits généraux que je vais rapidement énumérer.

Les *chlorures d'acides* et les *anhydrides d'acides,* composés doués par eux-mêmes d'une si grande puissance de combinaison, deviennent des agents bien plus énergiques encore lorsqu'ils se trouvent en présence de chlorure de zinc; et, souvent, ce dernier corps provoque, par

sa seule présence, des réactions qui, sans lui, ne se produiraient pas.

Parmi ces diverses réactions, la plus frappante et la plus générale en même temps est la combinaison des chlorures d'acides et des anhydrides avec le méthanal polymérisé $(CH^2O)^n$, combinaison qui donne lieu aux deux groupes de composés suivants :

$$(a) \qquad \begin{matrix} R - COO \\ Cl \end{matrix}\!\!>CH^2,$$

$$(b) \qquad \begin{matrix} R - COO \\ R - COO \end{matrix}\!\!>CH^2.$$

Les composés de ces deux groupes jouissent de propriétés analogues; toutefois, ceux de ces composés appartenant à la *série grasse* entrent plus aisément en réaction que les dérivés correspondants de la *série aromatique;* et les composés du groupe (*a*) plus aisément que ceux du groupe (*b*).

Ils se comportent généralement comme des *éthers-sels.* C'est ainsi, par exemple, que, sous l'action de l'*ammoniac,* ils donnent des *amides,* et, sous l'action des amines, ils donnent des *amides substituées,* comme cela a lieu avec les éthers-sels (Hofmann). Comme eux aussi, ils sont *saponifiés* par les alcalis en solution alcoolique, et suivant le même mécanisme. C'est qu'en effet, ce sont de véritables éthers-sels, mais des éthers correspondant à un glycol *instable,* le glycol méthylénique $CH^2\begin{matrix}<OH \\ \ OH\end{matrix}$. Aussi, tandis que, dans les diverses réactions (saponification et autres), les éthers-sels ordinaires, correspondant à des alcools mono ou polyatomiques stables, sont détruits avec mise en liberté d'alcool, dans le cas des composés qui nous occupent on ne voit apparaître que les débris du glycol méthylénique CH^2O et H^2O; et c'est à ce moment que le phénomène change d'aspect, l'aldéhyde formique entrant

à son tour en réaction avec son énergie habituelle, alors que les alcools restent généralement inertes.

Ces deux groupes de corps (*a*) et (*b*) diffèrent toutefois des éthers-sels au point de vue de leur *action sur les alcools*. Nous avons vu, en effet, que les composés du groupe (*a*) de la série grasse réagissent avec beaucoup d'énergie sur les alcools pour donner naissance : 1° à de l'acide chlorhydrique; 2° à l'éther-sel correspondant à l'alcool employé; 3° au formal correspondant à ce même alcool. Les éthers-sels proprement dits, au contraire, ne réagissent pas.

A ce point de vue, il convient de remarquer que les composés des groupes (*a*) et (*b*) se comportent souvent comme les chlorures d'acides et les anhydrides, en même temps que le méthanal (CH^2O) agit à son tour, tout comme si, au moment de la réaction, les deux composants se sépareraient de leur combinaison pour agir chacun de son côté selon ses aptitudes propres. Il en est ainsi, en particulier, dans l'action des alcools, action qui ne diffère que par l'apparition d'un *formal*, et l'on sait que ce composé prend naissance dans l'action directe du polyoxyméthylène sur les alcools, sous certaines conditions.

Ces composés sont donc une source d'aldéhyde formique à l'état naissant, au même titre que les formals eux-mêmes, composés préparés par MM. Trillat et Cambier (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XI, p. 749) par un procédé en tous points comparable à celui qui vient d'être décrit. Comme tels, leur intérêt est incontestable; et, si l'on joint à cela l'extrême simplicité des préparations que j'en ai données, et aussi le bon marché relatif des matières premières, il n'est pas téméraire de penser que leur emploi permettra d'augmenter encore le nombre, déjà si considérable, de ces importants composés que l'on désigne sous le nom de *dérivés méthyléniques*.

SUR L'ÉTHÉRIFICATION DES ACIDES MINÉRAUX;

PAR M. A. VILLIERS.

J'ai publié ici, en 1880, les résultats obtenus dans un travail sur l'éthérification des acides minéraux (chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et sulfurique). Dans un grand nombre d'essais, la lenteur avec laquelle s'établit l'équilibre final, surtout dans l'éthérification de l'acide chlorhydrique et dans la rétrogradation observée dans le cas de l'acide sulfurique, ne m'avait permis d'observer que les premières phases de l'éthérification. J'ai analysé de nouveau les mélanges préparés en 1878, depuis 25 ans, conservés, dans des ballons scellés, à la température ordinaire. La rupture de plusieurs ballons, et, d'autre part, la séparation d'une partie des éthers formés, sous l'action de l'eau résultant de l'éthérification ou introduite dans les solutions initiales, a réduit le nombre de ces nouveaux dosages. J'ai éliminé tous les mélanges qui n'étaient pas restés homogènes. Les résultats obtenus, bien qu'ainsi restreints, permettent de compléter l'étude commencée en 1880.

Acide sulfurique et alcool. — Je rappellerai que l'acide sulfurique s'éthérifie avec une extrême rapidité, en formant presque uniquement de l'acide sulfovinique. La proportion neutralisée atteint un maximum, presque immédiatement pour les mélanges ne contenant pas un grand excès d'alcool, au bout de 1 mois environ pour ces derniers; cette vitesse est encore ralentie, lorsque les mélanges initiaux contiennent de l'eau et le maximum peut, dans ce cas, si la proportion initiale de l'acide est

faible, n'être atteint qu'après plus de 1 an. On observe ensuite une rétrogradation due à la production d'éther ordinaire et de nouveaux dosages donnent une acidité supérieure et qui augmente jusqu'à une nouvelle limite d'éthérification bien inférieure à la première, surtout si la proportion de l'alcool est grande par rapport à celle de l'acide. M. Berthelot avait déjà constaté cette rétrogradation à 100°; j'ai montré qu'elle se produisait à une température inférieure, telle que 44° et que les limites finales correspondant à 44° et à 100° étaient les mêmes.

Ce second équilibre n'est atteint qu'après un temps beaucoup plus long que le premier, et, tandis que dans un mélange à molécules égales d'acide sulfurique et d'alcool la première limite est atteinte immédiatement à la température ordinaire, il faut plus de 24 heures à 100°, plus de 221 jours à 44° pour la seconde. Si la dilution de l'acide augmente et si les mélanges initiaux contiennent de l'eau, il faut plusieurs jours à 100°. La durée de cette seconde phase de la réaction est de même ordre que celle de l'éthérification directe des acides les plus lents à éthérifier, tels que l'acide chlorhydrique.

Les essais précédents m'avaient semblé indiquer que cette rétrogradation se produit aussi à la température ordinaire; mais les différences observées ne dépassaient pas 1 pour 100 et étaient presque de l'ordre des erreurs d'analyse. Les résultats contenus dans le Tableau suivant montrent que cette rétrogradation se produit bien réellement à la température ordinaire et qu'elle continue jusqu'à une limite qui est encore la même qu'à 100°. Cette identité des limites d'éthérification montre que l'éther ordinaire se produit dans une même proportion à toute température, bien qu'avec des vitesses différentes, par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool. Nous verrons plus loin qu'il n'en est pas de même avec les hydracides.

On trouvera aussi dans le Tableau I les résultats relatifs à des essais chauffés au début à 44° et à 100° et conservés ensuite à la température ordinaire; ils montrent que les nombres obtenus précédemment ne correspondent pas encore tout à fait à la limite finale de rétrogradation, contrairement à ce que l'identité des résultats obtenus à 100°, après des intervalles de temps considérables, m'avait fait penser. Il eût été impossible, du reste, de chauffer à 100° le plus grand nombre des mélanges pendant un temps assez long pour atteindre cette limite, sans produire une décomposition sensible avec production de quantités notables d'acide sulfureux.

Dans la première série, on observe un minimum dans les proportions actuelles d'acide neutralisé, pour les dilutions moyennes, ce qui n'est dû, évidemment, qu'à la lenteur de la rétrogradation dans les mélanges les plus dilués. La rétrogradation est, en effet, au moment de l'équilibre final, d'autant plus grande que la proportion de l'alcool par rapport à l'acide est plus considérable.

On voit que, si les résultats correspondant aux premiers mélanges des deux séries suffisent pour montrer que la limite finale est indépendante de la température, la rétrogradation n'est que commencée dans les derniers, les plus dilués, ou les plus hydratés, pour lesquels cette limite ne serait probablement atteinte qu'après plusieurs siècles.

Acide sulfurique et éther ordinaire. — Dans un mélange d'acide sulfurique et d'éther ($SO^4H^2 + \frac{1}{2}C^4H^{10}O$), dans lequel il ne s'était pas produit d'éthérification sensible après 5 mois à la température ordinaire, la proportion d'acide neutralisée, au bout de 25 ans, a été égale à 30,8; 7 ans avant, elle était de 29,1. Le mélange, devenu brun foncé, paraît sensiblement altéré; il contient un peu d'acide sulfureux.

TABLEAU I.

Composition des liqueurs initiales.	Acide pour 100 parties.	Proportion d'acide neutralisé (¹) sur 100 parties d'acide initial: à la température ordinaire — maximum observé avant la rétrogradation.	à la température ordinaire — après 25 ans.	à 44° après 221 jours.	après 221 jours à 44° et 25 ans à la température ordinaire.	à 100° après 154 heures.	après 154 heures à 100° et 25 ans à la température ordinaire.
$SO^4H^2 + C^2H^6O$	68,05	29,5 (après 45 jours)	22,2	22,2	21,7	22,7	»
$SO^4H^2 + 2C^2H^6O$	51,58	37,4 (après 136 jours)	25,2	24,2	20,9	22,0	19,7
$SO^4H^2 + 4C^2H^6O$	34,75	41,8 (»)	37,9	36,4	33,0	16,0	15,7
$SO^4H^2 + 10C^2H^6O$	17,56	45,8 (»)	44,4	43,8	42,9	22,4	20,5
$SO^4H^2 + 30C^2H^6O$	6,63	47,7 (après 306 jours)	46,2	47,2	46,0	37,1	»
$SO^4H^2 + C^2H^6O + \frac{1}{4}H^2O$	65,99	26,5 (après 48 jours)	19,2	18,7	17,8	18,5	17,3
$SO^4H^2 + C^2H^6O + \frac{1}{2}H^2O$	64,05	24,2 (»)	16,5	16,8	15,3	16,9	15,5
$SO^4H^2 + C^2H^6O + H^2O$	60,49	20,0 (»)	14,6	14,8	12,9	13,7	13,2
$SO^4H^2 + C^2H^6O + \frac{5}{2}H^2O$	51,85	12,0 (»)	10,2	»	»	7,0	5,4
$SO^4H^2 + C^2H^6O + 5H^2O$	41,88	6,2 (après 1 an)	6,4	6,1	5,4	»	»
$SO^4H^2 + C^2H^6O + 50H^2O$	9,39	0 (»)	0	0	0	0	0

(¹) Cette proportion doit être multipliée par 2, pour évaluer en acide sulfovinique l'acide éthérifié.

Hydracides et alcool ordinaire. — La vitesse d'éthérification des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique est fort différente. Elle dépasse celle de l'acide acétique pour l'acide bromhydrique; elle est encore plus grande pour l'acide iodhydrique; l'acide chlorhydrique, au contraire, ne s'éthérifie qu'avec une lenteur extrême.

Quant à la limite d'éthérification, on observe un certain nombre d'anomalies apparentes qui doivent être attribuées à deux causes différentes.

La première est l'existence d'hydrates formés par les hydracides avec une perte d'énergie ne leur permettant plus de réagir sur l'alcool. Aussi, l'éthérification, après avoir diminué d'une manière continue, si l'on ajoute progressivement de l'eau dans les mélanges initiaux, cesse-t-elle complètement à partir d'une certaine dilution, contrairement à ce qui a lieu pour les acides organiques. Le même fait se produit avec l'acide sulfurique. Mais, contrairement à ce qui a lieu pour ce dernier, la limite d'éthérification des hydracides n'est pas indépendante de la température, et s'accroît rapidement lorsque celle-ci s'élève. Pour un mélange $HBr + 10C^2H^6O$, par exemple, la proportion limite d'acide éthérifié est égale à 53 à la température ordinaire, à 60 à 44°, à 80 à 100°. Ce fait peut facilement s'expliquer par une dissociation plus ou moins avancée des hydrates des hydracides, à la suite d'une élévation de température (1).

D'autres anomalies peuvent être attribuées en partie à la cause précédente, si l'on suppose que les hydrates des trois hydracides ne sont pas les mêmes ou que leur dissociation suit une marche différente. Mais un second phénomène intervient, qui suffit pour les expliquer, c'est la

(1) Cette dissociation paraît même devenir complète au-dessus de 200°, si l'on en juge par l'énorme pression que l'on constate dans un tube scellé contenant de l'acide chlorhydrique.

production de l'éther ordinaire aux dépens des éthers formés par les hydracides, avec mise en liberté d'eau.

Cette production est d'autant plus abondante que la température est plus élevée, contrairement à ce que l'on observe pour l'acide sulfurique, pour lequel la température n'influe que sur la vitesse de formation de l'éther et non sur sa proportion finale. Cette différence est due à l'état de dissociation plus ou moins avancé des hydrates.

L'éther ordinaire se forme dans des proportions fort différentes avec chacun des trois hydracides. Avec l'acide chlorhydrique, il ne se produit que peu d'éther à la température de 100°. A la température ordinaire, et même à 44°, il ne s'en forme pas, tout au moins en quantité suffisante pour que l'on puisse en percevoir l'odeur. Cette production est, au contraire, abondante à 100° avec les acides bromhydrique et iodhydrique. On la constate nettement aussi à 44°. C'est avec le premier de ces deux acides que la proportion est la plus considérable et l'emploi de l'acide bromhydrique constituerait un excellent procédé de préparation de l'éther, si l'on ne disposait de méthodes plus avantageuses. A la température ordinaire, l'éther ordinaire se produit encore en quantité notable avec ce dernier, au bout d'un temps suffisant, aussi bien dans l'éthérification directe que dans la décomposition inverse de l'éther bromhydrique par l'eau. J'ai constaté sa présence même dans des mélanges initiaux d'éther bromhydrique et d'alcool contenant une proportion d'eau suffisante pour que la décomposition de l'éther soit totale, et dans lesquels cette saponification s'était terminée complètement après 25 ans à la température ordinaire.

D'autre part, en l'absence de l'eau, les hydracides peuvent bien réagir, plus ou moins rapidement, sur l'éther ordinaire ; mais cette action est complètement arrêtée par la présence d'une petite quantité d'eau, soit que cette

dernière préexiste dans le mélange initial, soit qu'elle provienne de l'éthérification, et cette limite d'hydratation est bien inférieure à celle à partir de laquelle l'acide n'agit plus sur l'alcool lui-même. Il en résulte que, au delà de ce degré d'hydratation, l'éther joue le rôle d'un corps inerte dans le mélange; mais sa production a pour conséquence une augmentation de la proportion de l'eau et, par suite, un abaissement de la limite finale d'éthérification. Cet abaissement est d'autant plus sensible que cette production a été plus abondante, par suite de l'élévation de température. On peut même remarquer que la formation de l'éther, qui se fait à chaud en plus grande proportion qu'à froid, diminue les écarts, considérables, cependant, dont j'ai parlé plus haut, entre les limites d'éthérification des hydracides à diverses températures, et que, par conséquent, la dissociation des hydrates d'acides est encore plus rapide que ne l'indiquent les nombres obtenus. Enfin, nous avons vu que la proportion d'éther formé dépend de la nature de l'acide, et les différences que l'on observe, dans les mêmes conditions, sous l'action des trois hydracides, sont la cause principale, et peut-être la cause unique des divergences que j'ai déjà constatées autrefois dans les limites d'éthérification de ces derniers, limites beaucoup plus élevées pour l'acide chlorhydrique que pour les deux autres et notablement plus grandes pour l'acide iodhydrique que pour l'acide bromhydrique. J'ai trouvé, par exemple, pour trois mélanges restés homogènes après éthérification et renfermant 1^{mol} d'acide pour 10^{mol} d'alcool, les limites suivantes :

	A la température ordinaire.	A 44°.	A 100°.
Acide bromhydrique....	53,1	60,0	80,1
» iodhydrique......	59,7	69,9	85,5
» chlorhydrique.....	»	»	96,7

Pour l'acide chlorhydrique, les limites à la température ordinaire et à 44° n'ont pas été atteintes; la proportion éthérifiée s'élève actuellement à 66,8, après 25 ans à la température ordinaire; elle était égale à 73,4, après 221 jours à 44°.

Mais là ne s'arrêtent pas les conséquences de l'existence des hydrates dissociables et de la production, en quantités variables, de l'éther ordinaire. Ces deux causes expliquent de nouvelles anomalies que j'ai pu constater, en dosant, 25 ans après leur préparation, les mélanges qui avaient été l'objet de mon premier travail.

Lorsqu'un mélange d'hydracide et d'alcool a atteint l'équilibre correspondant à une température déterminée, s'il est ensuite abandonné à des températures inférieures, on observe des modifications profondes. La lenteur avec laquelle elles se produisent, et celle avec laquelle l'acide chlorhydrique s'éthérifie, ne m'a pas permis de les étudier d'une manière complète; mais les résultats actuellement acquis en indiquent nettement le sens.

Avec l'acide sulfurique, une fois qu'on a atteint le terme de la rétrogradation lente due à la production de l'éther ordinaire, on constate que l'équilibre final est stable et indépendant de la température. Ce résultat est dû à la stabilité des hydrates de l'acide sulfurique. Il n'en est pas de même pour les hydracides, et, sous l'influence d'un abaissement de température, un nouvel équilibre tend à s'établir. S'il ne s'était pas formé d'éther ordinaire, la nouvelle limite, inférieure à la précédente, serait probablement la même que si l'éthérification s'était faite à la nouvelle température à laquelle on maintient le mélange, par suite de la recombinaison partielle des hydrates dissociés des hydracides. Mais l'éther ordinaire s'est produit, lorsque la température était plus élevée, en proportion plus grande que celle correspondant à la température actuelle; il en est résulté la mise en liberté d'une

plus grande quantité d'eau et la proportion d'acide éthérifié tend à s'abaisser, non seulement jusqu'à la limite correspondant à cette dernière température, mais jusqu'à une limite inférieure, correspondant à un mélange initial plus hydraté. On peut, par suite, observer des différences considérables entre les proportions éthérifiées dans deux mélanges de composition initiale identique, ayant tous deux atteint leur équilibre final à une même température, mais dont la température de l'un a été maintenue constante, et celle de l'autre plus ou moins élevée.

Dans un mélange initial $HBr + 10C^2H^6O$, par exemple, la proportion d'acide éthérifié, après avoir atteint, à 44°, une limite égale à 60°, notablement supérieure à la limite correspondant à la température ordinaire, soit 53, est redescendue ensuite, au bout de 25 ans, à 48,3. Dans tous les mélanges où un pareil fait peut être observé, on constate nettement la présence de l'éther ordinaire.

Une rétrogradation semblable peut naturellement se produire, et la limite d'éthérification peut varier légèrement, surtout dans les mélanges dont la composition est favorable à la production de l'éther ordinaire, sans que l'on ait eu recours à un échauffement artificiel et simplement par suite des variations successives de la température ambiante, variations dont il ne peut résulter, pour la raison donnée plus haut, qu'un abaissement définitif de la limite.

Dans un mélange initial $HI + 10C^2H^6O$, la proportion d'acide éthérifié, après 18 ans, à la température ordinaire, s'élevait à 62,2; après 25 ans, elle n'était plus que 59,7. Pour le même mélange, la limite d'éthérification, à 44°, avait été trouvée égale à 69,9; la proportion éthérifiée, après 25 ans, à la température ordinaire, s'est abaissée ensuite à 53,5.

Pour l'acide chlorhydrique, la lenteur de l'éthérification est telle que les solutions préparées il y a 25 ans paraissent

TABLEAU II. — *Acides bromhydrique et iodhydrique.*

Composition des liqueurs initiales.	Acide libre ou éthérifié pour 100 p.	Proportion d'acide éthérifié ou non saponifié, sur 100 p. d'acide libre ou éthérifié contenu dans les mélanges initiaux — à la température ordinaire — Dosage précédent.	à la température ordinaire — après 25 ans.	Limite à 44° (après 221 jours).	après 26 ans à la temp. ordinaire sur les essais chauffés au début jusqu'à la limite d'éthérification à 44°.	Limites à 100°.
$HBr + 2C^2H^6O + 10H^2O$	22,94	0	0	4,0	3,7	20,5
$C^2H^5Br + C^2H^6O + 11H^2O$		»	0	»	»	»
$HBr + 10C^2H^6O$	14,97	52,5 (après 657 jours)	53,1	59,9	48,3	80,1
$C^2H^5Br + 9C^2H^6O + H^2O$		90,4 (572)	»	60,0	»	79,2
$HBr + 10C^2H^6O + 10H^2O$	11,23	0	0	4,5	2,3	19,8
$C^2H^5Br + 9C^2H^6O + 11H^2O$		65,9 (après 572 jours)	0	5,8	4,3	»
$HBr + 10C^2H^6O + 50H^2O$	5,62	0	0	0	0	»
$C^2H^5Br + 9C^2H^6O + 51H^2O$		0	0	0	0	»
$HI + 10C^2H^6O$	21,77	61,0 (après 657 jours)	59,7 (1)	69,9	53,5	85,5
$C^2H^5I + 9C^2H^6O + H^2O$		91,7 (572)	59,0 (2)	69,3	52,2	84,7
$HI + 10C^2H^6O + 10H^2O$	16,66	4,0 (après 657 jours)	11,5	15,6	10,4	27,3
$C^2H^5I + 9C^2H^6O + 11H^2O$		79,3 (572)	»	15,5	9,9	»

(1) Après 18 ans 62,2.
(2) » 61,0.

Composition des liqueurs initiales.	Acide libre ou éthérifié pour 100 p.	Proportion d'acide éthérifié ou non saponifié, sur 100 p. d'acide libre ou éthérifié contenu dans les mélanges initiaux — à la température ordinaire — Dosage précédent.	à la température ordinaire — après 25 ans.	à 44°.	après 25 ans à la temp. ordinaire sur les essais chauffés au début à 44° pendant 62 ou 221 jours.	Limites à 100°.
$HCl + 2C^2H^6O$	28,41	44,4 (après 852 jours)	73,1	75,7 (après 221 jours)	77,7	93,0 (²)
$C^2H^5Cl + C^2H^6O + H^2O$		100 (¹) (719)	95,8	»	»	»
$HCl + 3C^2H^6O$	20,92	»	70,8	74,4 (»)	75,8	93,2
$HCl + 4C^2H^6O$	16,55	37,2 (après 852 jours)	69,9	73,7 (»)	74,7	»
$HCl + 5C^2H^6O$	13,68	35,3 (»)	68,7	73,8 (»)	75,2	94,2
$HCl + 10C^2H^6O$	7,35	27,0 (»)	66,8	73,4 (»)	75,0	96,7
$C^2H^5Cl + 9C^2H^6O + H^2O$		100 (¹) (après 719 jours)	94,9	96,1 (»)	91,8	96,6
$HCl + 20C^2H^6O$	3,82	21,1 (852)	65,4	74,7 (»)	78,2	98,0
$HCl + 30C^2H^6O$	2,58	16,2 (»)	63,2	72,5 (»)	76,9	99,0
$HCl + 40C^2H^6O$	1,94	14,6 (»)	64,7	»	»	99,5
$HCl + 2C^2H^6O + 5H^2O$	16,70	0 (après 719 jours)	14,0	9,4 (après 62 jours)	16,9 (²)	62,9 (³)
$HCl + 2C^2H^6O + 10H^2O$	11,83	0 (»)	2,8	2 (»)	4,1	34,4 (²)
$HCl + 2C^2H^6O + 30H^2O$	5,46	0 (»)	0	0 (»)	»	0
$HCl + 10C^2H^6O + \frac{5}{2}H^2O$	6,74	0 (après 719 jours)	15,1	24,5 (après 221 jours)	27,3	83,6 (³)
$HCl + 10C^2H^6O + 5H^2O$	6,22	0 (»)	6,8	4,6 (62)	9,1	70,3 (³)
$HCl + 10C^2H^6O + 10H^2O$	5,40	0 (»)	0	2,6 (»)	4,2	49,1 (³)
$C^2H^5Cl + 9C^2H^6O + 11H^2O$		100 (¹) (»)	»	80,6 (après 221 jours)	63,5	»
$HCl + 10C^2H^6O + 20H^2O$	4,36	0 (»)	0	0 (62)	0	25,5
$HCl + 10C^2H^6O + 25H^2O$	3,86	0 (»)	0	0 (»)	0	20,3
$HCl + 10C^2H^6O + 50H^2O$	2,61	0 (»)	0	0 (»)	0	0

(¹) Traces d'acide non dosables.
(²) Très petite couche d'éther chlorhydrique séparée.
(³) Non homogène.

encore fort loin d'avoir atteint la limite correspondant à la température ordinaire, et l'on observe encore un très grand écart entre les résultats donnés par l'éthérification directe et par la décomposition inverse de l'éther chlorhydrique. Même dans tous les mélanges chauffés à 44° pendant 221 jours, la proportion éthérifiée n'avait pas atteint, non seulement la limite à 44°, mais même la limite correspondant à la température ordinaire, et la proportion éthérifiée a depuis continué à augmenter sensiblement. Pour un certain nombre de solutions contenant de l'eau dans leur composition initiale, dans lesquelles la lenteur de l'éthérification ne m'avait pas permis de constater autrefois d'éthérification sensible, à la température ordinaire, après une période de près de 2 ans, les derniers dosages montrent qu'ils correspondent cependant à une hydratation inférieure à celle à laquelle l'acide chlorhydrique n'agit plus sur l'alcool.

L'éther chlorhydrique ne se produisant avec l'acide chlorhydrique qu'en quantité très faible à 100° et ne se formant pas sensiblement à la température ordinaire et même à 44°, il est probable qu'on ne doit pas constater, avec cet acide, les derniers faits signalés pour les acides bromhydrique et iodhydrique. Dans un mélange ayant atteint son équilibre à une température déterminée et abandonné ensuite à une température inférieure, la proportion éthérifiée ne doit s'abaisser que jusqu'à la limite correspondant à cette dernière. Mais la lenteur de l'éthérification est trop grande pour que je puisse espérer pouvoir le vérifier et déterminer les limites d'éthérification à la température ordinaire.

Je réunis dans les Tableaux II et III un certain nombre de résultats relatifs aux mélanges restés homogènes et qui ont pu être conservés jusqu'ici.

Acide chlorhydrique et alcools divers. — Voici, en dernier lieu, un certain nombre de résultats relatifs à

Tableau IV.

Composition des liqueurs initiales.	Acide pour 100 parties.	Proportion d'acide éthérifiée, sur 100 parties d'acide initial: à la température ordinaire, Dosage précédent.	à la température ordinaire, après 25 ans.	à 44° après 221 jours.	Essais chauffés au début à 44° pendant 221 jours et maintenus ensuite à la température ordinaire après 18 ans.	après 25 ans.	Limites à 100°.
Alcool éthylique $HCl + 2C^2H^6O$....	28,41	30,7 (après 391 jours)	73,1	74,3	»	77,7	93,0 (1)
» propylique $HCl + 2C^3H^8O$...	23,32	27,0 (»)	»	75,8	»	78,3	97,8 (1)
» isopropylique $HCl + 2C^3H^8O$.	23,32	20,9 (»)	62,1	65,2	»	69,2	96,2
» butylique de fermentation $HCl + 2C^4H^{10}O$	19,78	5,9 (»)	49,4	49,8	»	57,6	87,3 (1)
» Amylique $HCl + 2C^5H^{12}O$...	17,18	13,4 (»)	66,6	68,2	»	72,1	98,1
Glycol..............................	22,74	53,2 (après 330 jours)	71,2	73,3	74,4	74,5	87,7
Glycérine pure......................	22,07	45,4 (après 111 jours)	65,9	66,4	68,4	68,7	85,5
Glycérine hydratée ($C^3H^8O^3 + \frac{1}{2}H^2O$).	20,15	15,5 (»)	45,0	45,1	48,8	»	74,7

(1) Non homogène.

l'éthérification de l'acide chlorhydrique, en présence de divers alcools (Tableau IV).

Ces résultats confirment les observations faites autrefois relativement à la vitesse d'éthérification de ces alcools. L'alcool butylique s'éthérifie avec une lenteur exceptionnelle et sa limite est probablement moins élevée à la température ordinaire, comme à 100°. Pour les autres alcools monoatomiques, la vitesse décroît lorsque le poids moléculaire s'élève; cependant, à partir d'un certain moment, elle devient plus grande pour l'alcool amylique que pour l'alcool isopropylique.

On voit, au contraire, que l'éthérification du glycol et de la glycérine est beaucoup plus rapide que celle de l'alcool éthylique, si l'on tient compte de la limite qui est moins élevée. Cette limite paraît actuellement atteinte, pour ces alcools, à la température ordinaire. On peut remarquer que, si elle est moins élevée qu'à 100°, ainsi que cala a lieu avec l'alcool ordinaire et les acides bromhydrique et iodhydrique, elle est égale à la limite correspondant à 44°, ce qui semble indiquer une différence dans le mode d'action des hydrates de l'acide chlorhydrique sur le glycol et la glycérine et sur l'alcool ordinaire.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXIX (7e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VINGT-NEUF

DE LA 7e SÉRIE.

Le Gérant : Gauthier-Villars.

32883 Paris.— Imprimerie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55.

